N° D'ORDRE :
12

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

René HAON

INGÉNIEUR E. C. B.

INGÉNIEUR A L'USINE A GAZ DE BORDEAUX

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HUILES DE GOUDRON DE HOUILLE UTILISÉES POUR LE DÉBENZOLAGE DU GAZ DE VILLE

(épaississement, régénération et action thérapeutique)

Thèse soutenue le 19 Décembre 1946, devant la Commission d'examen

---

Président ..... M. le Doyen G. BRUS.

Examinateurs ..... M. QUELET ..... professeur.
M. MONDAIN-MONVAL. . professeur.

BORDEAUX
IMPRIMERIE CASTERA
98, rue Fondaudège

1946

N° D'ORDRE :
12

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

René HAON

INGÉNIEUR E. C. B.,

INGÉNIEUR A L'USINE A GAZ DE BORDEAUX

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HUILES DE GOUDRON DE HOUILLE UTILISÉES POUR LE DÉBENZOLAGE DU GAZ DE VILLE

(épaississement, régénération et action thérapeutique)

Thèse soutenue le 19 Décembre 1946, devant la Commission d'examen

Président ..... M. le Doyen G. BRUS.

Examinateurs ..... M. QUELET ..... professeur.
M. MONDAIN-MONVAL. . professeur.

BORDEAUX
IMPRIMERIE CASTERA
98, rue Fondaudège

1946

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen ..... BRUS

Doyens honoraires .....
- PADÉ ..... Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
- PICART ..... Membre de l'Institut.
- DUPONT ..... Directeur de l'Ecole Normale supérieure.
- CHAINE
- MERCIER

Professeurs honoraires .....
- PADÉ ..... Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
- BOUNHIOL
- DEVAUX — Membre de l'Institut.
- DUPONT — Directeur de l'Ecole Normale supérieure.
- PICART — Membre de l'Institut.
- DAURE ..... Recteur de l'Académie de Caen.
- CHAINE
- MERCIER
- KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Professeurs .....
- DAGUIN ..... Géologie et Minéralogie.
- MILLOUX ..... Calcul infinitésimal.
- DANGEARD ..... Botanique.
- GENEVOIX ..... Chimie biologique et Physiologie végétale.
- CAU ..... Physique expérimentale.
- BRUS ..... Chimie.
- QUELET ..... Chimie organique.
- AVEL ..... Anatomie comparée et Embryogénie.
- MONDAIN-MONVAL. Chimie minérale et Chimie physique.
- ROUSSET ..... Physique générale.
- ROGER ..... Mécanique rationnelle.
- DUFRESNOY ..... Mathématiques générales.
- WEILL ..... Zoologie.

Professeurs sans chaire ..... SERVANT ..... Physique.

Maîtres de conférences honoraires .....
- ARRIVAUT
- DE PUYMALY

Maîtres de conférences .....
- PISOT ..... Calcul des probabilités.
- GAY ..... Minéralogie.
- BOUNHIOL ..... Zoologie.
- DAVID ..... Botanique.

Secrétaire ..... ARTIGUELONG

A LA MÉMOIRE DE MON PERE
LE CAPITAINE HAON,
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
CROIX DE GUERRE

Sa vie fut pour moi un exemple de droiture, de sacrifices et de bonté. Qu'elle reste à jamais gravée dans mon cœur.

A LA MEMOIRE DE MON BEAU-PERE
MONSIEUR FELIX MAIRE,
INGÉNIEUR A LA COMPAGNIE DU CANAL DE SUEZ

A MA FEMME

Qui n'a jamais cessé de m'encourager.

A MA MERE

En témoignage d'affection et de profonde reconnaissance.

A MES ENFANTS

A MA BELLE-MERE

A MA FAMILLE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DUBREUIL,

PROFESSEUR D'ANATOMIE GÉNÉRALE ET D'HISTOLOGIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE BORDEAUX,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MONSIEUR LE DOCTEUR FRANÇOIS LEURET,

MÉDECIN DES HÔPITAUX,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MONSIEUR GEORGES WAGNER,

DIRECTEUR GÉNÉRAL DE LA RÉGIE MUNICIPALE
DU GAZ ET DE L'ÉLECTRICITÉ DE BORDEAUX

Nous vous prions d'agréer nos vifs remerciements pour les encouragements et les facilités que vous nous avez accordées pour notre perfectionnement technique.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. QUELET,

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Hommage de respectueuse reconnaissance et de profond dévouement.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. BRUS,

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX,

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DU PIN,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE CHIMIE

Qui nous a fait l'honneur de présider cette thèse.

Hommage respectueux de son ancien élève.

INTRODUCTION

HISTORIQUE

Parmi les nombreux procédés employés actuellement pour débenzoler le gaz de ville, celui qui utilise les huiles de goudron de houille est certainement l'un des plus anciens, puisque les premiers brevets déposés dans ce domaine remontent aux environs de 1870.

C'est ainsi qu'en 1896, Caro, Klemm et Englehorm [1] faisaient breveter un procédé pour débenzoler le gaz au moyen d'huiles de goudron ou de pérole, à haut point de distillation.

En 1882, Harman [2] brevetait un nouveau procédé utilisant les huiles de créosote et d'anthracène comme agent d'extraction du benzol dans le gaz brut.

Mais ce n'est qu'entre 1880 et 1883 que le débenzolage du gaz par absorption dans les huiles prit vraiment de l'extension, lorsque le prix du benzol s'éleva de 3 à 15 shillings par gallon.

En 1884, un nouveau pas devait être fait dans ce domaine à la suite des travaux de Carves [3] qui eut l'idée de faire circuler l'huile à débenzoler et le gaz en sens inverse.

Et c'est en 1887 que fût réalisée à Dortmund par Hussner et Brunck [4] la première installation industrielle de débenzolage du gaz.

Il fallut la guerre de 1914-1918 pour que le débenzolage fut rendu obligatoire dans un certain nombre de grandes usines françaises (loi du 24 novembre 1915). Après la signature de l'armistice, les besoins ayant disparu, les fabriques de benzol des usines à gaz furent arrêtées.

⁂

Les huiles de goudron de houille utilisées pour le débenzolage du gaz sont constituées par la fraction qui distille entre 200 et 300° C. Elles ont une densité de l'ordre de 1,03 à 15° C et une viscosité Engler voisine de 1,4 à 20° C. Ces huiles ne doivent pas contenir plus de 1 % d'eau et 10 % de naphtaline; enfin, leur point de congélation doit être assez bas : — 8° C.

Elles doivent posséder les propriétés suivantes :

1° Avoir un pouvoir absorbant élevé pour les vapeurs de benzol;

2° Conserver une stabilité prolongée de viscosité, malgré les recyclages incessants correspondant aux chauffages et refroidissements auxquels elles sont soumises;

3° Commencer à distiller à une température suffisamment élevée, afin que les fractions les plus volatiles ne troublent pas la pureté du benzol recueilli au cours des opérations de désessenciement de l'huile benzolée.

⁂

L'inconvénient le plus important que présentent les huiles de goudron de houille au cours de leur utilisation est leur épaississement progressif qui peut aller jusqu'à leur donner l'apparence du goudron, ainsi que nous le

verrons. Pour obvier à cela, on est obligé soit de remplacer périodiquement la totalité de l'huile en circuit par de l'huile neuve, soit d'ajouter de l'huile neuve pour maintenir à peu près constante les qualités physico-chimiques de l'huile en service, en particulier sa viscosité.

De nombreuses recherches ont déjà été effectuées pour élucider les causes de cet épaississement et essayer d'y porter remède. La littérature la plus importante sur la question, publiée au cours de ces vingt dernières années, est surtout d'origine allemande. L'Allemagne, en effet, était, avant cette deuxième guerre mondiale, le pays le plus gros producteur de benzol avec 450.000 tonnes en 1936 contre 386.000 tonnes pour les Etats-Unis, et 184.000 t. pour l'Angleterre, la France ne venant que loin en arrière avec 75.000 tonnes.

En raison de l'importance de cette industrie et par suite du régime d'économie fermée dans lequel vivait ce pays essentiellement charbonnier, nous comprenons l'intérêt qu'il avait à utiliser et à perfectionner les méthodes employant les huiles de goudron de houille pour débenzoler le gaz de ses cokeries et de ses usines à gaz, de préférence aux produits d'importation tel que le gaz-oil.

Nous citerons rapidement les divers auteurs qui se sont attachés à l'étude des huiles de goudron, en tant que liquides de lavage des gaz, pour la récupération du benzol.

Kattwinkel [4], en 1924, donne une première explication du phénomène d'épaississement, à la suite de recherches effectuées sur des dépôts rencontrés dans les tubes réchauffeurs. Ces dépôts seraient constitués en grande partie d'acides aromatiques formés aux dépens de l'acide sulfurique provenant de l'oxydation catalytique de H^2S, qui réagiraient sur l'huile de goudron de houille, qui serait polymérisée avec accroissement de la viscosité.

En 1932, la *Revue Documentation* [5] publie une étude mathématique sur les conditions optima à réaliser pour

le renouvellement des huiles en circuit. Les conclusions de cette étude sont en faveur du renouvellement total de préférence aux appoints successifs.

Un an plus tard, Bordo et Mulhendyck [6], étudiant l'action des différents constituants des gaz de cokeries, concluent à l'action certaine de l'oxygène dans le processus d'épaississement des huiles en service. Ils reconnaissent en outre l'influence du soufre dans la formation d'asphaltes, mais ils sont par contre en complet désaccord avec les conclusions de Kattwinkel sur la présence et l'influence des dépôts acides, considérés jusqu'alors comme agents de polymérisation, responsables de l'épaississement des huiles.

En 1934, paraît dans *Brennstoff Chemie* [7] une nouvelle étude de Kattwinkel, qui essaie de définir les matières d'épaississement comme des substances à haut poids moléculaire, formées par polymérisation et condensation de substances à poids moléculaires moins élevés. Il trouve en outre que les asphaltes d'huile donnent des produits benzéniques.

Quelques mois plus tard, Winter et Free [8], résumant les opinions qui s'affrontent pour expliquer les causes d'épaississement des huiles, essaient à leur tour de les préciser en étudiant l'action dépolymérisante de l'hydrogène. Ils en concluent qu'il faut rendre responsable du vieillissement de l'huile les composés sulfurés et l'oxygène du gaz.

Nous trouvons dans les *Annales de la Société de Physique et de Chimie espagnole* une étude de Rico Avello [9] qui pense que l'épaississement pourrait très bien dépendre de la production de benzol, autrement dit, par un processus probablement catalytique, il se formerait des hydrocarbures benzéniques inférieurs en même temps que des combinaisons à poids moléculaires élevés. Il ignore

cependant quels sont les constituants de l'huile ou du gaz qui interviennent dans le processus.

Depuis 1939, la littérature technique d'outre-Rhin a fait état de nouveaux travaux dans ce domaine.

Nous mentionnerons entre autres :

1° Les recherches de Muller, Freude et Kaunert [10] qui ont étudié successivement les propriétés physico-chimiques des huiles fraîches et des huiles vieillies artificiellement au Laboratoire;

2° Les récents travaux de Kattwinkel [11], d'après lesquels la cause première d el'épaississement des huiles serait la formation de mercaptans et de disulfures;

3° Une publication parue en 1942, de Oppelt et Munz [12], sur les substances asphaltiques, responsables d'après eux, de l'épaississement des huiles.

Tel est l'état actuel des travaux dans ce domaine.

Si de nombreux points semblent donc définitivement acquis pour expliquer les causes d'épaississement des huiles, nous trouvons par contre de nombreuses contradictions et opinions diverses qui montrent que ce sujet est loin d'être épuisé.

Il nous paraissait donc intéressant d'apporter notre modeste contribution à l'étude de cette importante question. Le présent travail est le résultat d'observations faites au cours de ces dernières années durant lesquelles nous avons dû utiliser en exploitation des huiles extra-visqueuses, atteignant des viscosités Engler de l'ordre de 120 et même 150 à 20° C, ayant l'aspect du goudron. Ces faits sont absolument extraordinaires dans la technique du débenzolage, si l'on sait qu'avant la guerre une huile était réformée lorsque sa viscosité Engler était de 10 à 15°.

C'est dans le but d'économiser nos huiles au maximum, à une époque où notre approvisionnement était extrêmement difficile, et le souci d'assurer une bonne étanchéité des gazomètres secs de l'usine, surtout pendant les pério-

des chaudes de l'année, que nous devons d'avoir débenzolé le gaz dans des conditions aussi anormales.

Notre étude, qui repose sur de nombreuses observations effectuées à titre de comparaison sur des huiles de caractéristiques parfois différentes, a été étayée par l'examen méthodique d'une huile de qualité connue, que nous avons suivie depuis sa mise en service, le 29 juin 1945, jusqu'à son usure complète, le 6 septembre, c'est-à-dire après 70 jours d'utilisation. Cet examen constituant la pièce de référence de nos travaux.

***

Notre travail comprend trois parties :

1re partie : étude de l'épaississement des huiles;

2e partie : essais de régénération des huiles de débenzolage usées;

3e partie : action thérapeutique des huiles de débenzolage, dans le traitement de la gale.

L'étude de l'épaississement des huiles, en raison de son importance dans le domaine industriel, constitue la partie la plus importante de notre ouvrage. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux caractères de solubilité de l'hydrogène sulfuré par suite de l'intérêt qu'il présente dans les phénomènes d'épaississement.

Sans pouvoir la mettre en application sur le plan industriel, nous avons étudié la régénération des huiles épaisses et inutilisables, en les redistillant dans une chaudière de petite capacité.

Enfin, nous avons effectué une petite étude qui relève surtout du domaine médical et qui nous a vivement intéressés : celui du traitement de la gale par les huiles mêmes qui servent à débenzoler le gaz.

Nous nous sommes inspirés pour effectuer un certain nombre de nos essais des méthodes utilisées pour l'étude

des produits pétrolifères; toutefois, en raison de l'extrême viscosité et de l'opacité de certains échantillons d'huile, nous avons dû modifier quelques techniques opératoires.

A titre documentaire, nous avons fait quelques comparaisons avec le gas-oil qui a remplacé, depuis l'an dernier, l'huile anthracénique.

***

Nous ne saurions commencer l'exposé de ce travail sans remercier M. R. Quelet, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a bien voulu accepter de diriger nos travaux. Nous sommes très sensible à la bienveillance qu'il nous a témoignée durant l'élaboration de cette thèse. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre vive gratitude.

Nous devons également remercier M. Zevort, ingénieur, chef du Laboratoire de l'Usine à gaz, qui s'est intéressé à diverses reprises à nos essais et qui a bien voulu nous éclairer de ses conseils.

CHAPITRE PREMIER

EPAISSISSEMENT DES HUILES DE DEBENZOLAGE AU COURS DE LEUR UTILISATION

Constitution chimique des huiles

Ainsi que nous l'avons indiqué, les huiles utilisées pour le débenzolage du gaz proviennent de la fraction des huiles de goudron de houille qui distillent entre 200 et 300°. Cette fraction est un mélange complexe de nombreux constituants qui relèvent de la chimie organique, que l'on rencontre dans la distillation d'un goudron de houille normal. Elle englobe, en effet, en partie ou en totalité, les diverses fractions :

— huiles phénoliques qui distillent entre 170 et 220°
— huiles moyennes qui distillent entre 210 et 260°
— huiles lourdes qui distillent entre 240 et 300°
— huiles anthracéniques qui distillent entre 270 et 390°

Les principaux constituants de ces huiles sont les suivants :

Hydrocarbures :

	TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION
Méthylindène	195 - 200
Naphtalène et ses hydrures	204 - 218
Métylnaphtalène $C^{10}H^{10}$	240 - 243

	TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION		
Diphényle $C^{12}H^{10}$	254		
Acénaphtène $C^{12}H^{10}$	278		
Diméthylnaphtalènes $C^{12}H^{12}$	262	278	
Fluorène $C^{13}H^{10}$	295		
Hydrures d'anthracène $C^{14}H^{22}$ à $C^{14}H^{24}$..	270	305	
Composés oxygénés :			
Crésols o.m. et p $CH^3C^6H^4OH$	191,5	202	201
Xylénols $(CH^3)^2$ C^6H^3OH	219	225	
Acénaphtone C^3H^8O	202		
et naphtals $C^{10}H^8$	279	294	
Méthylcoumarones C^9H^8O	—	—	—
Diphényloxyde $C^{12}H^8O$	287		
Diméthylcoumarones $C^{10}H^{10}O$	—	—	—
Composés azotés :			
Benzonitrile C^7H^5N	196		
Toluidine C^7H^9N	197	199	
Quinoléines C^9H^7N	236	239	
Tétraméthylpyridine $C^9H^{13}N$	233		
Indol C^8H^7N	219		
Méthylquinoléines $C^{10}H^9N$	240	260	
Composés sulfurés :			
Thionaphtène C^8H^6S	220		

Remarque : Si le fractionnement n'est pas bien conduit et si les filtrations sont défectueuses, nous pouvons rencontrer, en plus de ces constituants, des composés ayant des points d'ébullition en dehors des limites prévues. C'est ainsi que nous avons utilisé pour le débenzolage, des huiles contenant une assez forte quantité d'anthracène qui se déposait après quelques jours de décantation.

Cette rapide énumération des principaux constituants des huiles nous indique donc le caractère nettement aromatique de celles-ci.

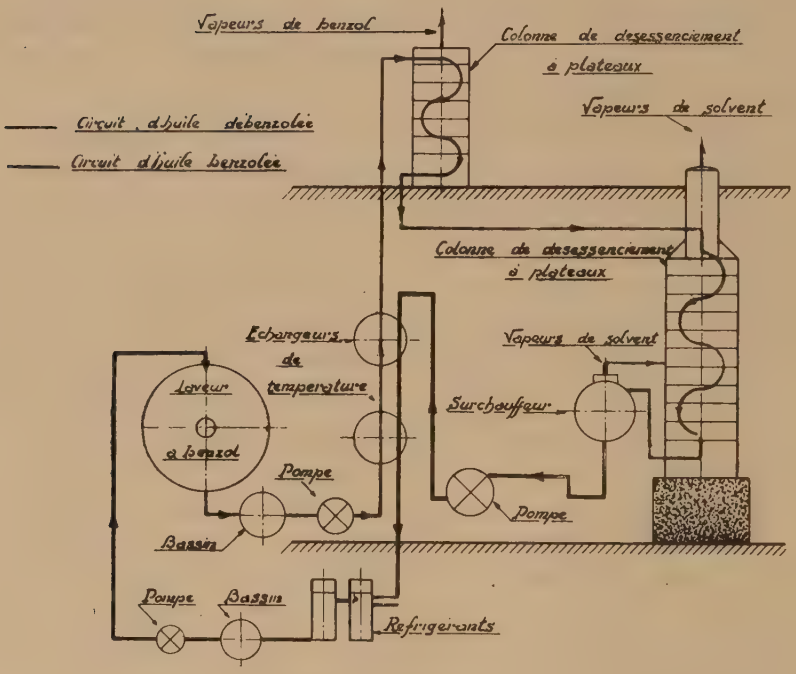
Circuit de l'huile dans une installation de débenzolage (Usine à gaz de Bordeaux)

Avant de passer à l'exposé détaillé de nos recherches sur les causes de l'épaississement, nous décrirons brièvement le circuit parcouru par l'huile dans l'installation, ceci, afin de mieux comprendre les influences auxquelles elle peut être soumise (chauffages, refroidissements, injection de vapeur, etc.).

L'huile froide arrive des laveurs Standard, où elle s'est chargée de benzol au contact du gaz, à l'atelier de débenzolage où elle est stockée dans un bassin. Elle est reprise alors par une pompe qui la refoule dans une première colonne à plateaux, après s'être réchauffée préalablement dans des échangeurs de température au contact de l'huile chaude débenzolée; elle atteint ainsi une température de 90-95° environ. Elle est soumise dans cette première colonne à plateaux à l'action de la vapeur de chauffage, qui circule dans des tubes et à l'action de la vapeur vive injectée directement à la base de la colonne, qui favorise le débenzolage de l'huile. Elle sort de cette première colonne à la température de 130° environ pour pénétrer dans une seconde colonne accolée à un surchauffeur, où elle est soumise à un nouveau désessenciement plus poussé, puisque la température atteinte est de l'ordre de 160-170°, accompagné d'une seconde injection de vapeur vive. Cette huile passe à son tour dans l'échangeur de température où elle rencontre à contre-courant l'huile froide qu'elle réchauffe; puis elles est brusquement refroidie dans des réfrigérants verticaux et à ailettes, à circulation d'eau, qui abaissent sa température jusqu'à 25°

environ. Elle est alors reprise par une pompe, qui la renvoie dans les laveurs Standard, où le cycle recommence (voir schéma).

Schéma du circuit de l'huile



Rappelons à ce sujet, que la loi qui régit toute la question du lavage du gaz par l'huile est la suivante :

« Si nous mettons en contact dans les meilleures conditions de température et d'agitation un gaz contenant du benzol sous forme de vapeur et un liquide n'en contenant pas, l'équilibre entre le gaz et le liquide est atteint lorsque

la tension de vapeur du benzol dissout dans l'huile est égale à la tension de vapeur restant dans le gaz ».

C'est en somme la loi de Henry.

Causes de l'épaississement des huiles

Les nombreuses recherches effectuées dans ce domaine semblent converger actuellement vers les conclusions suivantes :

1° Résinification des produits phénolés sous l'influence des chauffages et oxydations répétées;

2° Disparition des constituants légers qui s'éliminent rapidement dès la mise en service de l'huile;

3° Formation d'un complexe qui prendrait naissance après libération du S de l'H^2S absorbé par l'huile, ce complexe favorisant l'oxydaion de l'huile.

D'aures causes, enfin, son invoquées que nous examinerons au fur et à mesure de notre exposé.

Etude de la viscosité et de la densité
Débenzolage au moyen des huiles épaisses

Le phénomène le plus sensible que l'on perçoit au cours du vieillissement des huiles est l'accroissement de la viscosité. Cet accroissement lent au début, s'accentue très rapidement à partir d'une certaine valeur. La mesure de la viscosité renseigne donc avec précision sur l'état d'usure des huiles et nous indique l'époque à laquelle nous devons faire les renouvellements; elle évite en outre les délicates distillations, ou déterminations de poids moléculaires qui, elles aussi, peuvent nous renseigner sur la dépréciation des huiles.

La mesure de la viscosité peut s'effectuer au moyen de différents types de viscosimètres. Celui que nous avons employé, d'un usage courant, est le viscosimètre Engler.

Cette mesure, quoique très simple, appelle toutefois les remarques suivantes, en particulier en ce qui concerne l'étude des huiles débenzolées en service, telles que nous les avons étudiées :

1° Il faut s'assurer que l'huile est suffisamment désessenciée pour que sa teneur en benzol n'ait aucune influence sensible sur la viscosité;

2° Il faut que le pourcentage en eau de l'huile ne dépasse pas une certaine valeur, compatible du reste avec la bonne marche de l'installation. En raison des densités voisines de l'eau et de l'huile, nous pouvions craindre, en effet, qu'un état émulsif ne vint entacher d'erreur nos mesures.

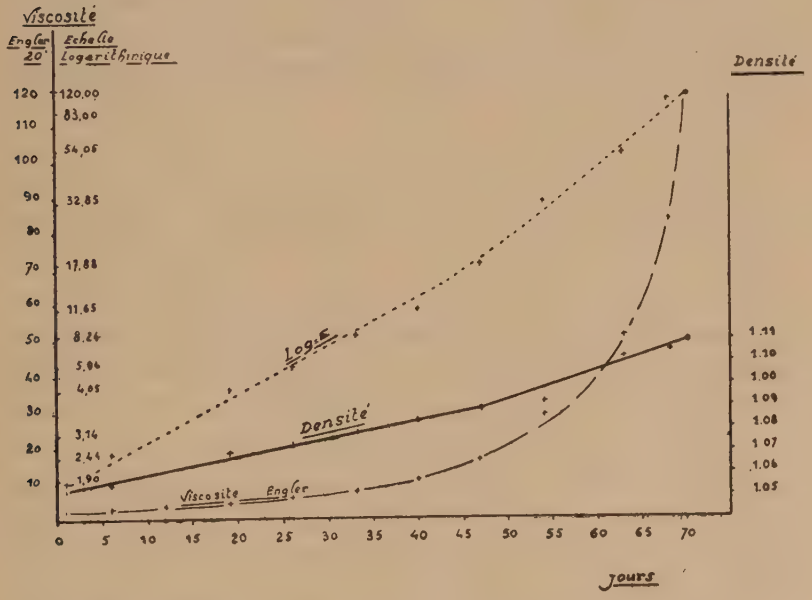
A cet effet, indiquons que les nombreuses distillations que nous avons faites, ont montré que la teneur en benzol de l'huile était de l'ordre de 1 %, par conséquent sans influence notable; quant aux teneurs en eau, elles étaient inférieures à 4 %, au-dessus de ce chiffre les émulsions étant à craindre.

Dans ces conditions, le chiffre de la viscosité, autrement dit le temps d'écoulement dans un tube viscosimétrique de constante connue, représente bien la proportion des produits d'altération chimique dans l'huile, aux différentes époques de son service.

Les mesures de la densité et de la viscosité de 30 tonnes d'huile mise en service le 29 juin 1945 et sortie du circuit 70 jours après ont donné les résultats suivants :

DATES	DENSITE	VISCOSITE A 20°
29 juin	1,054	1,90
5 juillet	1,057	2,44
10 juillet	1,063	3,14
17 juillet	1,070	4,05
24 juillet	1,073	5,94
31 juillet	1,081	8,24
7 août	1,085	11,65
14 août	1,090	17,88
21 août	1,091	32,85
30 août	1,102	54,05
4 septembre	1,105	83
6 septembre	1,108	120

Si nous représentons par un graphique les indications du tableau, nous obtenons les courbes ci-dessous qui nous renseignent clairement sur la valeur des variations.



Nous voyons :

1° Que la densité croît d'une façon sensiblement linéaire en fonction du temps;

2° Que la viscosité ne commence à croître d'une manière sensible qu'à partir du quarantième jour de service (ce chiffre n'a évidemment rien d'absolu; durant cette première période l'accroissement de la viscosité se fait d'une façon à peu près linéaire). Quant à l'allure générale de la courbe, elle affecte la forme d'une fonction exponentielle. Effectivement, si nous construisons une nouvelle courbe en portant en ordonnées les logarithmes des viscosités, nous obtenons sensiblement une droite.

C'est au cours de la deuxième période, qui commence vers le 40 à 45e jour d'utilisation, qu'il nous faut envisager soit le renouvellement de l'huile, soit un appoint d'huile fraîche qui diminuera la viscosité. A ce sujet, deux opinions s'affrontent :

— vaut-il mieux renouveler entièrement le stock d'huile en service lorsqu'elle arrive à usure complète, avec pour conséquences une baisse de rendement dans le débenzolage et un effort mécanique supplémentaire des pompes et des laveurs,

ou, au contraire :

— est-il préférable d'ajouter périodiquement de l'huile vierge, correspondant à des éliminations équivalentes d'huile usée ?

Les conclusions de l'étude mathématique de cette question sont en faveur de la première solution. Il n'y a aucun avantage à effectuer le renouvellement de l'huile de débenzolage par appoints continus d'huile neuve; la meilleure méthode est le renouvellement intégral de l'huile usée.

Cette conclusion n'a rien d'illogique et nous l'avons constaté à l'usage : il y a intérêt, tant au point de vue rendement qu'au point de vue de la conduite des appareils, à utiliser une huile à faible viscosité pendant les deux tiers de son temps d'utilisation et à la remplacer ensuite, qu'à maintenir en circuit une huile de viscosité élevée qu'il faudra quand même changer lorsque les appoints succes-

sifs d'huile ne parviendront plus à maintenir la viscosité à une valeur acceptable. Ces appoints successifs ont, en effet, l'inconvénient « d'éterniser » en quelque sorte le service d'une partie de l'huile initiale.

Nous avons indiqué précédemment que les conséquences de l'accroissement de la viscosité et de la densité de l'huile sont, d'une part, une diminution du rendement dans le débenzolage, d'autre part une fatigue supplémentaire des appareils tels que les pompes et les laveurs.

En ce qui concerne la baisse de rendement que nous avons fréquemment observée, certains auteurs prétendent que ce ne sont pas les huiles fluides qui assurent les meilleurs rendements : ce sont celles dont la viscosité est comprise entre 2,5 et 3° E, c'est-à-dire après quelques jours de service. Le pouvoir absorbant commencerait à décroître lorsque la viscosité serait de l'ordre de 3° 5 E. Le rendement en benzol diminuerait de 4,5 % pour une viscosité de 6 E et de 8 à 10 % quand elle serait de 8 E. Nous avons observé toutefois à ce sujet que l'influence de la température était nettement supérieure à celle de l'altération des huiles.

Quant aux incidents mécaniques, nous en avons constaté de deux sortes :

1° L'huile extra-visqueuse (120-150° E) peut provoquer l'arrêt des laveurs type Standard par suite de l'effort excessif fourni par les moteurs pour vaincre la résistance créée par la viscosité;

2° Détérioration assez rapide des lamelles de bois constituant les paniers à grande surface de contact, surtout si le bois est de mauvaise qualité. Les morceaux sont entraînés ensuite dans le circuit d'huile, où ils provoquent des bouchages et des désamorçages de pompes.

Enfin, les laveurs Standard contenant des huiles épaisses, ont des pertes de charges qui peuvent être le triple ou le quadruple de la valeur prévue.

Ces incidents ne peuvent se produire en général qu'avec des huiles dépassant 100 à 110° E et il nous paraît intéressant de signaler que nous avons débenzolé le gaz à diverses reprises, d'une manière très acceptable, avec des huiles ayant des viscosités extraordinaires de l'ordre de 70 à 80° E. Il a fallu les événements de ces dernières années pour faire des expériences forcées de cette nature. Rappelons qu'avant la guerre une huile était considérée comme usée et réformée, lorsque sa viscosité atteignait 10 à 15° E.

Influence des phénols

La teneur en phénols des huiles a un intérêt tout particulier dans les phénomènes d'épaississement. En effet, nous savons que l'huile à débenzolage contient une série de corps tels que les mono et les polyphénols, qui absorbent facilement l'oxygène et se transforment ainsi en composés à poids moléculaires élevés. Par conséquent, plus la teneur en phénols de l'huile est importante et plus l'influence de ceux-ci, dans le processus d'épaississement, sera marquée.

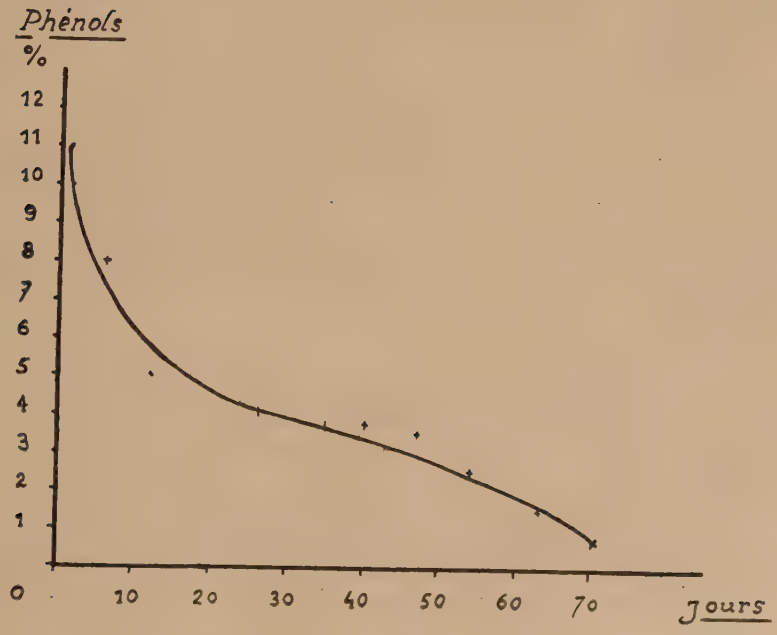
Les dosages systématiques que nous avons effectués, nous ont montré effectivement la disparition progressive des phénols à mesure que l'huile vieillissait.

Les oxydations répétées au cours des recyclages successifs sont donc responsables de cette élimination apparente de ces composés et l'accroissement du poids moléculaire de l'huile est due en partie à cette transformation chimique.

Le dosage des phénols dans l'huile en circuit est basée sur la réduction de volume d'une quantité connue d'huile additionnée d'une lessive de soude à 25° B. On opère dans une éprouvette graduée, ce qui permet de lire directement la diminution de volume. Ces dosages sont toutefois assez

délicats par suite des densités voisines des liquides en présence, qui ne se séparent que difficilement. Nous avons dû opérer sur des distillats d'huile de 100 cc. passant jusqu'à 280°, que nous avons mélangés à un égal volume de lessive de soude caustique.

	TENEUR EN PHÉNOL
1er jour	11 %
6e jour	8 %
12e jour	5 %
19e jour	4,8 %
26e jour	4,2 %
40e jour	3,9 %
47e jour	3,6 %
54e jour	2,5 %
63e jour	1,7 %
68e jour	1,2 %
70e jour	0,9 %



Nous voyons par conséquent que la diminution de la teneur en phénols est assez rapide au début de la mise en service. Cette diminution qui se ralentit par la suite, proviendrait de la transformation de ceux-ci en produits résineux non absorbables par la soude.

Ces résultats confirment donc l'opinion formulée sur la responsabilité de ces composés dans l'usure de l'huile.

Il était intéressant également de connaître quels types de phénols étaient contenus dans l'huile utilisée.

On a opéré pour cela de la façon suivante : la lessive alcaline a été neutralisée par HCl concentré et décantée après repos. On a recueilli pour deux essais en tout 35 cc. de phénols qui ont été distillés dans un ballon Engler. Cette distillation a donné les résultats suivants :

210°	1 cc.
215°	4 cc.
220°	9 cc.
230°	15 cc.
240°	20 cc.
260°	24 cc.
280°	29 cc.

Si nous comparons ces résultats avec la température d'ébullition des produits purs tels que le phénol, les crésols divers et les xylénols divers, nous voyons que les phénols de l'huile sont surtout des phénols lourds (M. Zévort).

Epaississement de l'huile par perte de composants bouillant à basse température

Les essais de fractionnement effectués sur l'huile au cours de son utilisation nous ont renseigné très clairement sur la façon dont s'opérait l'élimination des fractions légères que l'on retrouve soit dans le benzol qu'elles teintent

légèrement en jaune, soit dans le bassin des « huiles légères » mélangées à de l'eau provenant de l'huile, dont elles ne se séparent que difficilement.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

DATES	200	220	250	260	270	280	290	300	310
29/6	1	2,5	28	37	45	52	57	65	76
10/7	1	2	16	27	36	46	55	63	
17/7	0,5	2	11,5	20	35	44	55	61	
24/7	0,4	1,8	5,6	15	22	31	44,5	57	
7/8		3	9	16	24		41	53	
14/8			1,5	2,5	12	23,2	36,5	47	
21/8				0,8	3,2	9,5	20,5	36	
30/8				1	3	8	18,5	33	44
4/9					2	8	18	31	42
6/9					1	7	17	30	41

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, l'élimination des produits légers ne s'opère pas immédiatement au cours des premiers recyclages, il faut attendre une période de :

25 à 26 jours pour ne plus trouver de fraction distillant avant 200°,

45 à 46 jours pour ne plus trouver de fraction distillant avant 220°,

54 jours pour ne plus trouver de fraction distillant avant 250°,

et ce n'est qu'après 70 jours de service que la totalité des produits distillant avant 270° avaient disparu.

Ces chiffres n'ont évidemment rien d'absolu; nous voyons en effet que l'huile utilisée a une échelle de distillation trop étendue, qui dépasse les caractéristiques habituelles. Ils nous renseignent simplement sur la rapidité avec laquelle les fractions légères sont éliminées. Les recyclages successifs provoquent un déplacement vers les

températures élevées des points de départ de l'huile, qui devient ainsi plus « lourde ».

Si nous nous basons sur le fractionnement d'une huile pour juger son état d'usure, à quel moment doit-on la renouveler ?

Il n'est pas possible de répondre d'une manière ferme à cette question, qui dépend surtout des conditions d'exploitation. Pfeiffer [14] écarte l'huile lorsque 50 % passent jusqu'à 300°.

Poids moléculaire des huiles

Parmi les méthodes utilisées pour apprécier l'état d'usure d'une huile en circuit, figure la détermination du poids moléculaire. On constate en effet que celui-ci augmente à mesure que l'huile vieillit; il est de ce fait en relation étroite avec la densité et la viscosité et, par là même, avec le pouvoir absorbant de l'huile.

Cette méthode, quoique peu usitée parce que délicate et même imprécise, méritait tout de même notre attention, afin de comparer les résultats que nous obtiendrions avec ceux que nous livraient la litérature étrangère [15].

La déterination du poids moléculaire est une application des lois de Raoult. Elle se fait habituellement par ébullioscopie, de préférence à la cryoscopie, qui donne des résultats moins précis par suite de la dissolution incomplète à basse température de l'huile dans les solvents considérés.

Nous avons utilisé pour effectuer cette mesure, l'ébullioscope de Swietoslawski. Cet appareil, représenté sur la figure ci-dessous, est assez fragile et, par conséquent, d'un maniement délicat.

A défaut de pyridine, nous avons utilisé comme solvant du benzène cristallisable exempt de thiophène, dont la constante ébullioscopique K est égale à 2670. Pour la mesure de l'élévation du point d'ébullition, nous avons

Ebullioscope de Swietoslawski

employé un thermomètre de Beckmann au 1/100 de degré.

Voici les résultats que nous avons obtenus en notant les chiffres maxima atteints par le thermomètre pour le solvant pur à l'ébullition et pour le solvant additionné d'un peu d'huile (2 et 4 %) :

1er *essai :*

Benzène cristallisable	gr.	96,47
Huile		2,77
Δ t		0,32

Poids moléculaire : 237.

2e *essai :*

Benzène cristallisable	gr.	87,7
Huile		4,43
Δ t		0,64

Poids moléculaire : 210.

Poids moléculaire moyen : 223.

L'huile employée était de l'huile usée à 120° E.

Par suite de la pénurie de solvant, il ne nous a pas été possible de déterminer le poïds moléculaire des huiles vierges et légèrement visqueuses. Celui-ci varie généralement pour les huiles neuves de 150 à 170.

L'augmentation du P.M. serait par conséquent de l'ordre de 70 à 80 pour les huiles très visqueuses. Ces chiffres dépassent largement les données habituellement admises, puisque selon Litterscheidt [16] une huile doit être renouvelée lorsque son poids moléculaire atteint 200.

Remarques :

1° La détermination du poids moléculaire est une opération longue et peu précise du fait des variations de la colonne de mercure. Celle-ci ne se maintient pas stable à un maximum, elle oscille fréquemment de quelques centièmes de degré sans raison apparente, malgré les précautions prises pour éviter les variations de température du

milieu ambiant. Il faut donc un certain temps avant de faire une lecture que l'on peut considérer comme valable;

2° Il nous a paru utile de calorifuger par un cordon d'amiante une partie de l'appareil, afin de limiter les fluctuations thermométriques.

Asphaltes des huiles de goudron

On entend par asphaltes, les composés qui peuvent être précipités par certains solvants mélangés aux huiles de goudron. Cette définition s'applique d'une manière plus générale aux dérivés du pétrole.

Bien que l'on ait reconnu les principales causes d'épaississement des huiles, on ne sait que très peu de choses sur les matières d'épaississement elles-mêmes; on les définit comme des substances à haut poids moléculaires, qui sont formées par polymérisation et condensation de substances à faibles poids moléculaires.

D'après Kattwinkel [17], l'huile à débenzolage contiendrait ces substances dissoutes en particules microscopiques que l'on peut dénombrer par voie optique (« chiffre de micron » de F.-J. Nellenstyn [18]), mise au point pour les goudrons routiers.

Nous regrettons que l'auteur n'ait pas indiqué dans ces essais s'il s'agissait d'huile vierge ou d'huile usée, car les examens microscopiques que nous avons faits avec des grossissements allant jusqu'à 600, ne nous ont pas permis de distinguer à proprement parler de substances dissoutes dans les huiles vierges.

Le procédé de recherches de Nellenstyn ne permet d'ailleurs aucun aperçu sur la constitution chimique des matières épaississantes. Si l'on veut étudier ces matières, on doit les isoler et les préparer aussi pures que possible.

La distillation de l'huile n'est pas propre à cela, car ces substances sont décomposables par la chaleur (Kattwin-

KEL). Le procédé préconisé consiste à utiliser la différence de tension superficielle entre le solvant (huile) et la substance dissoute (substance d'épaississement) et précipiter ces substances par un agent de précipitation, ce qui rend nécessaire le choix d'un solvant organique convenable.

Le pouvoir dissolvant du méthanol, de l'éthanol, de l'éther éthylique, de l'acétone, de l'acide acétique, du benzol, du chloroforme, du tétrachlorure de carbone, de la benzine, du sulfure de carbone est très différent. De tous ces solvants, le chloroforme possède des propriétés dissolvantes tout à fait marquées. L'huile de débenzolage à chaque degré d'épaississement se dissout sans chauffer dans le chloroforme jusqu'aux dernières traces (KATTWINKEL). D'après cet auteur, l'huile fraîche ne laisse que 0,14 % d'insoluble et l'huile usée 0,5 %. Nous verrons par la suite que pour le benzol les chiffres sont fort différents. De la solution chloroformique il précipite des substances nors-bruns en poudre fondant à température élevée qui sont privées d'impuretés huileuses et qui présentent les marques des asphaltes.

Dans la désignation des asphaltes, nous distinguerons l'asphalte « dur » et l'asphalte « mou ».

L'asphalte dur est l'ensemble des composés qui sont précipités par l'essence normale ou l'éther de pétrole et qui sont en outre insolubles dans l'alcool.

L'asphalte mou est l'ensemble des composés qui sont précipités par un mélange d'une partie d'alcool et deux parties d'éther sulfurique.

Ces deux définitions conviennent tout particulièrement pour les produits pétrolifères.

La connaissance de la teneur en asphalte dur, seule, nous intéresse pour apprécier le degré d'usure de l'huile en service.

Le dosage de ce type d'asphalte reposant essentiellement sur la précipitation au moyen d'un solvant, les résultats dépendront de la nature de ce solvant.

La méthode que nous avons employée est celle des « Grands Réseaux des Chemins de fer Français »; elle diffère, ainsi que nous le verrons, de celle préconisée par KATTWINKEL.

Les solvants employés sont : soit l'éther de pétrole, soit le plus souvent l'essence normale de Péchelbronn.

L'éther de pétrole doit avoir une densité à 15° comprise entre 0,640 et 0,650. Il doit distiller entre 35 et 50° (distillation Engler A.S.T.M.).

Les tolérances sont :

— au plus 5 % à 35°;

— au moins 95 % à 50° pertes comprises.

On admet que ce sont les hydrocarbures saturés les plus légers qui provoquent la précipitation la plus abondante. On trouvera donc des chiffres plus élevés avec l'éther de pétrole qu'avec l'essence normale.

Le mode opératoire que nous avons employé en premier lieu, fut le suivant :

Dans un Erlemeyer de 200 cc., bien bouché, nous avons agité 2,5 gr. d'huile avec 110 cc. d'éther de pétrole, c'est-à-dire un volume d'éther de pétrole quarante fois égal à celui de l'huile, que nous avons abandonné au repos dans un endroit obscur pendant 24 heures environ, après lesquels on filtrait. Au moment de filtrer, nous nous sommes aperçus que l'asphalte très visqueux adhérait au fond du flacon et qu'il était impossible de la détacher sans risques de pertes.

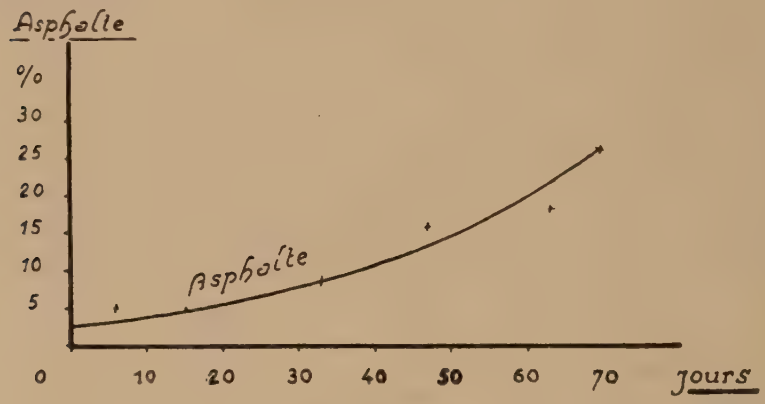
Nous avons tourné la difficulté de la façon suivante :

Nous avons pesé 2 gr. d'huile que nous avons dissous dans 10 cc. de benzène. Sur ces 12 cc., nous avons prélevé 5 cc. du mélange auxquels nous avons ajouté alors 40 fois environ le volume en éther de pétrole. La précipitation

des asphaltes étant très rapide, nous avons laissé reposer seulement quelques minutes; puis nous avons filtré sur verre fritté préalablement taré, lavé à l'éther de pétrole et séché quelques instants à l'étuve. Après refroidissement au dessicateur, nous avons pesé. La différence de poids avec le filtre vide nous donnait le poids d'asphalte.

Cette façon de faire nous a permis de doser sans difficulté l'asphalte dans chacun des échantillons.

Voici représentés par un graphique les résultats que nous avons obtenus :



Ces dosages ont été effectués à l'abri de la lumière solaire pour une température ambiante de 18° environ.

A titre de comparaison, nous indiquerons la méthode employée par KATTWINKEL :

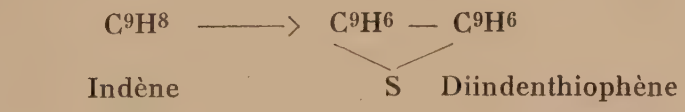
2 gr. d'huile sont dissous à froid dans 200 cc. de chloroforme et dans cette solution on ajoute en agitant 50 cc. de benzine normal « Kahlbaum ». Les substances asphaltiques ainsi précipitées sont aussitôt filtrées sur verre fritté G4 taré, lavé à la benzine normale, après quoi on triture le précipité avec une spatule, on sèche à 105° et on pèse après refroidissement. On obtient l'insoluble dans le chloroforme par une deuxième prise d'essai et on retire cette valeur des matières asphaltiques.

En dehors des asphaltes, nous signalerons du même auteur une deuxième caractéristique : « la poix d'huile ». Cette caractéristique peu connue se détermine de la façon suivante :

10 gr. d'huile sont additionnés de 100 cc. de benzol cristallisable et agités; le tout est filtré sur un filtre de 11 cm. de diamètre taré. Le résidu sur filtre est lavé avec du benzol cristallisable chaud jusqu'à ce que le solvant s'écoule incolore. Le filtre est alors séché avec le résidu à 105° et pesé après refroidissement.

Nous ne comprenons pas beaucoup cette nouvelle notion de « poix d'huile », dont la détermination s'apparente beaucoup avec celle des « Grands Réseaux des Chemins de fer » pour doser la teneur en impuretés ou en matières insolubles dans le benzène, que nous verrons par la suite.

D'après Friedmann [19], les asphaltes d'huiles de lavage, tout comme les asphaltes de pétrole, seraient formés par action de l'oxygène et du soufre qui possède lui aussi un potentiel d'oxydation analogue à l'oxygène et qui est capable de joindre les noyaux aromatiques aussi bien que les chaînes latérales. C'est ainsi que certains chercheurs ont pu isoler de l'huile usée le diindenthiophène provenant de la soudure de deux noyaux d'indène et fixation d'un atome de soufre



Indène — Diindenthiophène

Le soufre proviendrait de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré du gaz.

Par conséquent, l'idée qu'il existe dans les asphaltes d'huiles des composés aromatiques, polycycliques qui contiennent à côté du carbone et de l'hydrogène, de l'oxygène cyclique et du soufre cyclique ne serait pas dénuée de tout fondement.

On est d'accord actuellement pour admettre que les 2/3 du soufre existant dans l'huile usée se trouvent dans les substances asphaltiques qui ont absorbé pratiquement l'augmentation du soufre.

La division de cet élément dans l'huile et les matières asphaltiques montre que celui-ci joue un grand rôle dans le processus d'épaississement des huiles.

L'action fortement « asphaltisante » de l'oxygène a été établie en 1942 par Oppelt et Munz [20] en faisant barbotter ce gaz dans les huiles à différentes températures. Cette action étant plus rapide à chaud qu'à froid, nous voyons donc tout l'intérêt qu'il y a à avoir un gaz aussi pauvre que possible en oxygène.

Poids moléculaire des asphaltes d'huile usée

Les asphaltes sont considérées, ainsi que nous l'avons vu, comme des substances à hauts poids moléculaire; il nous paraissait donc intéressant de déterminer ce nombre, en particulier pour l'huile très épaisse.

Nous avons utilisé à nouveau pour effectuer cette mesure l'ébullioscope de Swietoslawski. Après avoir réglé le thermomètre de Beckmann pour l'ébullition du benzène cristallisable utilisé comme solvant, nous avons introduit dans l'appareil 2,15 gr. d'asphalte « dur » provenant d'une huile ayant 120° E de viscosité.

L'élévation de température Δ t a été de 0° 07.

Solvant introduit : 99,1 gr.

Ce qui nous a donné un poids moléculaire de 824.

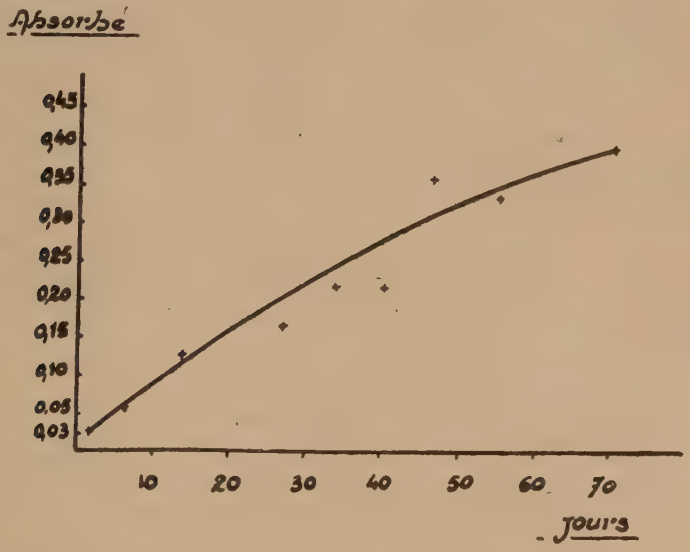
Ce chiffre élevé prouve qu'à côté de corps tels que le diindenthiophène cité précédemment, dont le poids moléculaire est égal à 260, il existe des composés à noyaux plus condensés ayant des poids moléculaires bien supérieurs.

Insoluble dans le benzol (1)

Nous citerons parmi nos essais le dosage des substances insolubles dans le benzol, pour une même huile dont la viscosité croît constamment. Malgré la similitude des méthodes de dosage, nous nous garderons bien de confondre cet essai appliqué à des huiles de goudron, avec la teneur en impuretés des huiles telle qu'elle est définie dans la spécification technique de la S.N.C.F. (8 mars 1934).

A chacun des échantillons de viscosité croissante, nous avons prélevé 10 gr. d'huile que nous avons dissous dans 10 fois leur poids de benzol. La solution a été filtrée sur filtre taré préalablement séché à l'étuve à 100°. Après lavage du dépôt au benzol et à l'eau bouillante (2), on a séché à l'étuve puis pesé.

La différence des poids nous a donné ainsi l'insoluble dans le benzol dont le pourcentage s'est accru notablement à mesure que l'huile vieillissait, ainsi que le montre le graphique ci-dessous :



(1) Le benzol était du benzol rectifié, distillant entre 0 et 105°, ayant une densité égale à 0,860 à 15°.

(2) Le lavage à l'eau bouillante est long et non indispensable.

Echauffement sulfurique

Nous avons essayé d'appliquer aux huiles de lavage l'essai à l'acide sulfurique connu sous le nom « d'échauffement sulfurique ». Cet échauffement permet en effet d'apprécier l'intensité de la réaction de l'acide sulfurique sur un produit donné : l'élévation de température étant d'autant plus grande qu'il y a plus de matières attaquables dans le produit considéré.

Nous nous sommes inspirés pour celà de la méthode employée par la S.T.C.R.P. et nous avons fait agir sur des huiles ayant des temps de service différents, de l'acide sulfurique pur à 66° B.

Nous avons employé pour cela un tube à essai de diamètre suffisant, que nous avons entouré, en particulier à la base, de plusieurs épaisseurs de papier jouant le rôle de calorifuge. Nous avons introduit dans ce tube 5 cc. d'huile dont nous avons relevé la température au moyen d'un thermomètre gradué au 1/10 de degré. Nous avons ajouté alors 2 cc. de SO^4H^2. Après avoir agité le mélange en utilisant le thermomètre comme agitateur, nous avons noté l'élévation de température.

Nous avons constaté qu'avec les huiles peu visqueuses, la montée en température est assez lente : de l'ordre de 5 minutes; avec les huiles usées elle est plus rapide. Sous l'action de l'acide, l'huile devient très pâteuse et prend l'aspect d'une gomme noire et granuleuse.

Voici, rassemblés dans un tableau, les résultats que nous avons obtenus :

VISCOSITE E A 20°	TEMPÉRATURE INITIALE	TEMPÉRATURE FINALE	Δ t
1,9	20,7	43,3	22,6
2,4	20,8	44,5	23,7
3,1	22	50	28
4	19	49	30
5,9	19,5	50,2	30,7
8,2	19	50	31
11,6	19	52,5	33,5
17,8	19	52,5	33,5
32,8	21	54	33
54	21	53	32
120	22	53	31

Nous voyons que pour les huiles vierges ou de faibles viscosités : de 2 à 4° E, l'élévation de température croît régulièrement. A partir de 5° E, l'élévation de température ne se fait plus que lentement et ne dépasse pas une certaine valeur de l'ordre de 33° 5.

Remarque : Si l'on remplace l'acide sulfurique par de l'acide nitrique monohydraté et qu'on le fasse réagir sur de l'huile dans un Erlemeyer, on constate une réaction violente avec formation d'une mousse débordante, accompagnée de vapeurs nitreuses. Si l'on utilise NO^3H dilué, la réaction est plus lente à se déclencher, mais on obtient également, dès qu'elle a lieu, un fort dégagement de vapeurs nitreuses accompagnées de mousses.

Dosage et constitution des cendres d'huiles

On désigne sous le nom de cendres, les matières que l'on obtient comme résidu lorsqu'on brûle et grille complètement le produit à analyser et qui, de plus, sont insolubles dans l'eau. La parti de ce résidu qui se dissout dans l'eau constitue les « sels ».

Le dosage des cendres dans les huiles offrait donc un intérêt tout particulier car il permettait de lever l'incertitude suivante : le passage du gaz pendant une longue période à travers cette huile ne laisse-t-il pas déposer des substances solides de nature minérale, susceptibles elles-aussi d'épaissir l'huile ?

Nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons calciné 20 gr. d'huile usée dans une capsule de platine préalablement chauffée au rouge, puis tarée après refroidissement au dessicateur. Nous avons chauffé avec précaution en posant la capsule sur une toile métallique recouverte d'amiante, de façon à éviter le contact entre les vapeurs d'huile et la flamme. La combustion a été ensuite terminée au four à moufle chauffé au rouge cerise jusqu'à disparition du résidu charbonneux. La différence de poids après pesée nous donnait les cendres.

Remarques :

1° La calcination complète de l'huile fluide s'obtient très aisément au bout d'une heure de chauffage au moufle;

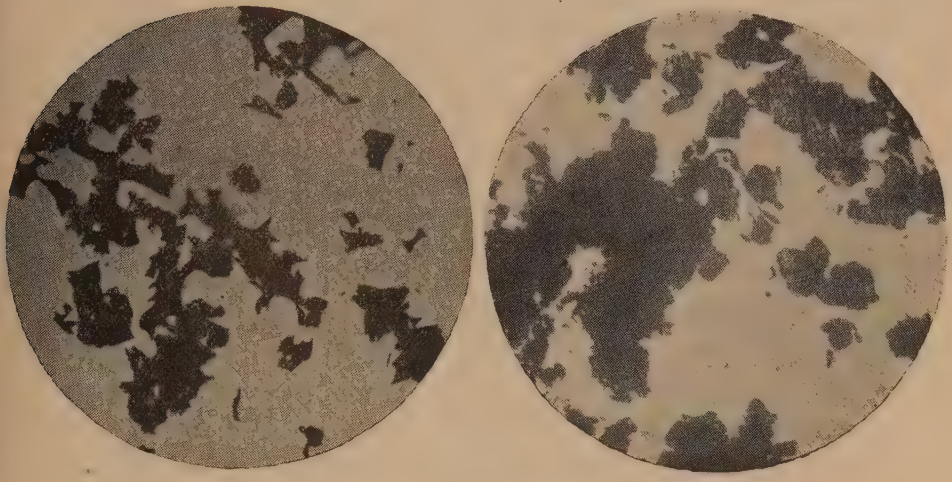
2° La calcination du résidu charbonneux obtenu avec de l'huile épaisse est beaucoup plus difficile. On est obligé de remuer fréquemment avec un fil de platine pour accélérer la disparition complète des particules de charbon, avant d'obtenir la teinte brique uniforme de la masse, nous indiquant que la calcination est terminée. Cette deuxième remarque est importante, car une calcination insuffisante donne des résultats erronés.

Afin de mieux préciser cette question, nous avons examiné au microscope les cendres d'huile à des stades différents de calcination.

La microphotographie (1) de gauche nous montre un aspect de cendres d'huile épaisse insuffisamment calcinée: après 45 minutes au moufle environ.

(1) Microphotographies réalisées au Laboratoire de M. le Professeur Dubreuil à la Faculté de Médecine.

Celle de droite représente des cendres d'huile à leur stade final de calcination.



L'examen microscopique nous a montré, en outre, une homogénéité parfaite de ces cendres et l'absence de particules solides (siliceuses ou métalliques) que nous avons contrôlée par un essai à l'écrasement entre deux lames de verre.

Le poids des cendres obtenu a été sensiblement le même avec l'huile vierge qu'avec l'huile épaisse. Nous avons trouvé que pour l'huile considérée, il était de 0,12 % (0 gr. 125 pour l'huile vierge et 0 gr. 120 pour l'huile épaisse).

Par conséquent, en dehors des ultimes vésicules de goudron qui viennent se dissoudre en faibles quantités dans l'huile en circuit, en accroissant légèrement sa viscosité, l'huile n'absorbe pas de particules poussiéreuses ou autres susceptibles de l'épaissir.

Les cendres d'huile à débenzolage sont presque exclusivement constituées par de l'oxyde de fer Fe^2O^8 que nous

avons aisément identifié par la coloration rouge d'une solution en présence de sulfocyanure d'ammonium et la teinte bleu de prusse en présence de ferrocyanure de potassium.

Signalons la teinte brique plus vive des cendres d'huiles vierges par rapport à celle des huiles usées.

Sur un deuxième essai, nous avons dosé la teneur en fer, de ces cendres :

On attaque au bisulfate de potassium et dissolution dans l'eau bouillante. La solution est acidulée par SO^4H^2 pur; puis réduction des sels ferriques en sels ferreux par l'hydrogène naissant produit par l'introduction de morceaux de zinc pur. Titrage au MnO^4K suivant la méthode de MARGUERITTE.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Huile vierge :

pour 0 gr. 120 de cendres : 0 gr. 100 de Fe^2O^3.

Huile usée :

pour 0 gr. 120 de cendres : 0 gr. 110 de Fe^2O^3.

Aux erreurs d'expérience près, on peut donc conclure que la teneur en cendres ne varie pas durant tout le temps de service de l'huile, de même que sa constitution.

Microphotographies. — Les deux microphotographies ci-dessus ont été réalisées au moyen d'un microscope placé horizontalement.

Objectif : *Zeiss Microfanar* 20.

Grossissement 40.

Tirage de chambre 55.

Influence de l'hydrogène sulfuré et du soufre dans les phénomènes d'épaississement des huiles à débenzolage

Il semble que ce soit en 1925 que fut mise en lumière pour la première fois l'influence de l'hydrogène sulfuré dans le processus d'épaississement des huiles à débenzoler.

La première théorie serait due à KATTWINKEL [21].

D'après cet auteur, l'hydrogène sulfuré du gaz serait absorbé (et non combiné comme le prétendait OFFE) par l'huile encircuit, puis oxydé par l'oxygène sous l'influence catalytique de l'oxyde de fer avec libération du soufre et formation simultanée d'anhydride sulfureux suivant les réactions :

$$2\,H^2S + 3\,O^2 \longrightarrow 2\,H^2S + 3\,SO^2$$
$$2\,H^2S + O^2 \longrightarrow 2\,H^2O + S$$

L'anhydride sulfureux serait oxydé à nouveau pour donner naissance à des icides sulfuriques, sulfoniques et alkysulfuriques, lesquels favoriseraient la polymérisation de composés non saturés tels que l'indène, provoquant l'épaississement de l'huile.

Quant au soufre libre, il provoquerait lui aussi certaines polymérisations par condensations moléculaires, que LÜNGE a représentées schématiquement pour les goudrons de houille de la façon suivante :

$$\begin{matrix} Ar{-}HC \\ Ar{-}HC \end{matrix} + \begin{matrix} S \\ | \\ S \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Ar{-}C \\ Ar{-}C \end{matrix} > S + H^2S$$

Cette théorie repose sur l'étude de certains dépôts rencontrés sur les tubes réchauffeurs de l'installation à débenzolage, et qui se sont révélés à l'analyse comme étant constitués en grande partie par des acides sulfoniques ou alkylsulfuriques.

Si nous sommes d'accord sur le principe de l'oxydation catalytique de l'H^2S, nous ferons toutefois, en réponse à cette théorie, les remarques suivantes :

1° Depuis plusieurs années que nous dirigeons un atelier de débenzolage, nous n'avons jamais constaté la présence de dépôts ou d'incrustations dans les appareils;

2° Nous n'avons jamais observé le moindre phénomène de corrosion dû à l'huile.

Ces deux remarques nous ont conduit à examiner le caractère acide, basique ou neutre que pouvaient présenter les huiles vierges ou usées.

La grosse difficulté à laquelle on se heurte pour la recherche d'une réaction acide ou alcaline des huiles de goudron est due à l'extrême opacité de celles-ci. Malgré les filtrations répétées, nous n'avons pu éliminer la teinte très foncée des mélanges benzène-alcool et éther-acide chlorydrique que nous avons utilisés pour doser l'acidité organique et déceler la présence de produits sulfonés.

Nous avons pu déterminer toutefois le caractère très légèrement acide des huiles de lavage en traitant celles-ci par l'eau bouillante à laquelle nous avons ajouté, après plusieurs filtrations, quelques gouttes d'un indicateur universel de pH (indicateur B.R.P.). La teinte jaune obtenue nous permit d'apprécier un pH de l'ordre de 6,6.

Cette première indication guida nos recherches vers la détermination de l'acidité minérale des huiles, ou acidité soluble dans l'eau, seule accessible avec les moyens dont nous disposions.

a) *Acidité minérale d'une huile en circuit très visqueuse.*

Nous avons opéré de la manière suivante :

A 10 cc. d'huile usée, nous avons ajouté 100 cc. d'eau distillée préalablement neutralisée par quelques gouttes de SO^4H^2 N/10 (après essai à blanc). Nous avons chauffé 15 à 20 minutes et filtré plusieurs fois afin d'éliminer la teinte jaune sale indésirable du filtrat et avons titré par une solution de NaOH N/50 en présence de phénol phtalène

Nous avons trouvé :

Pour l'huile usée :

acidité minérale exprimée en SO^3 : 0 gr. 027 %.

Pour l'huile vierge :

acidité minérale exprimée en SO^3 : 0 gr. 022 %.

Ces deux résultats confirment donc et précisent le caractère très légèrement acide des huiles à débenzoler vierges et usées. Cete acidité, du même ordre que celle des huiles minérales utilisées pour les compresseurs et transformateurs, est pratiquement négligeable, quant à une action possible vis-à-vis de l'appareillage.

En raison de la faible différence dans les résultats obtenus, nous ne pouvons pas conclure avec certitude en disant que l'acidité de l'huile s'est accrue au cours de son service. A titre de comparaison, nous avons dosé l'acidité d'une huile de goudron vierge plus visqueuse destinée à assurer l'étanchéité des gazomètres secs. Nous avons trouvé une acidité minérale exprimée en SO^3 du même ordre de grandeur que les précédentes : 0 gr. 026 %.

b) *Dosage des sulfates.*

Nous avons recherché également la présence des sulfates dans les huiles de la manière suivante :

20 cc. d'huile ont été traitées par 200 cc. d'eau distillée. Après une ébullition de 30 minutes, nous avons filtré plusieurs fois jusqu'à obtention d'une liqueur aussi claire que possible, que nous avons acidifiée par HCl. On a évaporé légèrement, puis ajouté quelques gouttes de chlorure de baryum.

Nous avons obtenu pour les trois huiles précédentes un louche très léger indiquant la présence à l'état de traces de sulfates dans les huiles. Toutefois, en raison du faible louchissement obtenu, nous ne pouvons pas dire s'il y a eu augmentation ou non de la teneur en sulfates de l'huile en cours d'utilisation.

Il est intéressant de comparer les résultats que nous avons trouvés avec les travaux de deux autres chercheurs: Bordo et Muhlendyck [22], lesquels, étudiant l'action des différents gaz sur les huiles à débenzolage, concluent :

« Quoique la formation de cet acide (acide sulfurique) soit très invraisemblable dans les conditions de lavage et d'entraînement, l'action de SO^4H^2 sur l'huile a été recherchée. SO^4H^2 étendu (jusqu'à 10 %) agit de la même manière que l'eau; en dehors de la formation d'émulsion et d'une faible élévation de la viscosité, on ne remarque aucune modification. Des concentrations supérieures en SO^4H^2 sont exclues du processus de lavage et d'entraînement. On ne peut jamais observer de réaction acide de l'huile de lavage. La formation d'autres acides sulfoniques est également très invraisemblable. L'eau existant dans chaque huile rend la formation d'acides organiques très difficile, car le processus est reversible par suite de la saponification (1) (Rappelons, au sujet de la teneur en eau de l'huile, qu'en marche normale, celle-ci ne doit pas contenir plus de 5 % si l'on ne veut pas avoir d'émulsions). Les incrustations du serpentin de l'alambic de distillation d'huile qui doivent contenir des sels d'acides organiques sont examinées à ce point de vue. On n'a pu trouver ni acide sulfurique, ni acide sulfurique combiné organiquement. La majeure partie des dépôts étaient du cuivre et du soufre ».

A une telle diversité de résultats, nous apporterons notre contribution en disant :

1° Nous reconnaissons le caractère très légèrement acide de l'huile à débenzoler, contrairement aux affirmations de Bordo et Mulhendyck.

2° Cette acidité des huiles nous paraît trop faible pour provoquer des phénomènes de polymérisation susceptibles de l'épaissir. Elle est en outre insuffisante pour justifier une action corrosive;

---

(1) Suivant la réaction :

$$Ar—H + SO^3H—OH \rightleftharpoons Ar—SO^3H + H^2O$$

3° Contrairement aux résultats des travaux de KATTWINKEL, nous n'avons pas trouvé de dépôts et d'incrustations dans les appareils;

4° La totalité de l'hydrogène sulfuré absorbé par l'huile ne doit pas être entièrement oxydé, car nous avons pu identifier aisément ce gaz avec un papier à l'acétate de plomb à la sortie des tuyaux de dégagement de gaz méphitiques.

c) *Solubilité de l'hydrogène sulfuré pur dans l'huile.*

L'absorption de l'hydrogène sulfuré par l'huile ayant été reconnue, nous avons essayé de déterminer dans quelles proportions ce gaz était soluble, d'abord à l'état pur, puis en mélange, et enfin quelle pouvait être l'influence de la température et de la viscosité sur les caractères de solubilité.

Nous avons pensé effectuer les essais de solubilité de H^2S pur, en utilisant une burette de BUNTE servant à l'analyse des mélanges gazeux.

Cette burette était enveloppée d'un manchon de verre que l'on remplissait à volonté d'eau à différentes températures.

L'hydrogène sulfuré était obtenu par action de l'acide chlorydrique sur du sulfure de fer, dans un générateur de KIPP.

Nous avons opéré de la façon suivante :

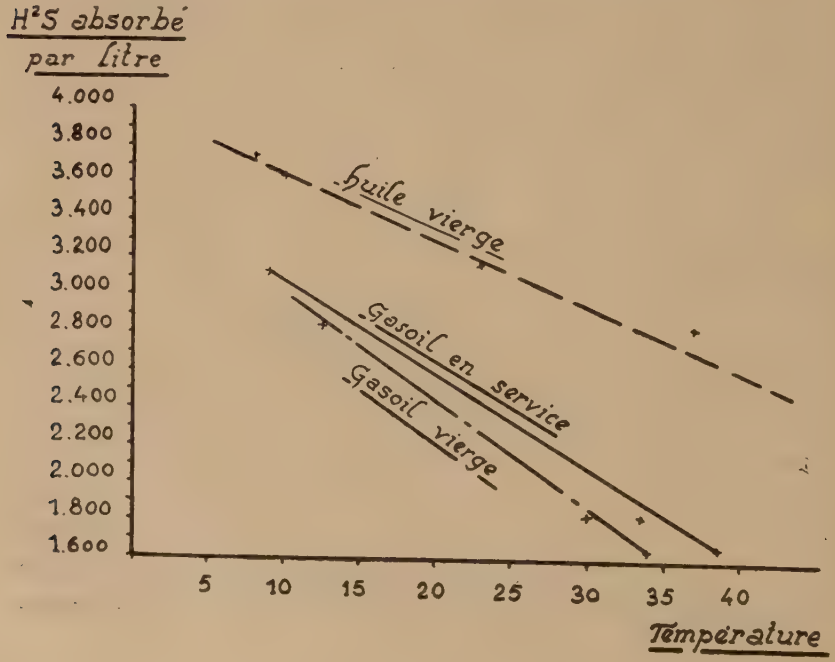
H^2S pur légèrement en pression était introduit dans la burette par le robinet supérieur, provoquant ainsi l'écoulement rapide de l'huile à la partie inférieure. Lorsque le niveau d'huile atteignait la division « zéro » nous fermions alors smultanément les deux robinets, la quantité d'huile étant alors de 17 cc. 4 (volume mesuré préalablement). Ouverture et fermeture rapides du robinet supérieur pour décompresser le gaz, puis agitation énergique de l'huile

pour favoriser la solubilité de l'hydrogène sulfuré (Le vide produit était alors compensé par de l'huile préalablement saturée, introduite par l'intermédiaire du godet supérieur). Le volume d'huile introduit étant égal au volume d'H^2S absorbé.

Remarque. — Il est capital dans ces essais de solubilité, que l'huile servant à compenser le vide soit entièrement saturée par un barbottage prolongé d'hydrogène sulfuré; plusieurs insuccès furent dûs à une insuffisance de saturation. On s'en rend compte aisément, car le niveau de l'huile ne se stabilise point; chaque introduction produit un nouveau vide impossible à compenser.

A titre de comparaison, nous avons refait les mêmes essais avec du gas-oil vierge, puis avec du gas-oil en service.

Voici, représentées sur le graphique ci-dessous, les courbes de solubilités en fonction de la température, que nous avons obtenues pour les liquides considérés :



Ces résultats nous montrent :

1° Que l'huile vierge de goudron de houille absorbe mieux H^2S que le gas-oil;

2° Que le gas-oil en service aurait tendance, à son tour, à absorber davantage l'hydrogène sulfuré que le gas-oil vierge.

En raison de l'étroitesse des tubes et de la viscosité croissante des huiles que nous voulions examiner, il ne nous a pas été possible de refaire avec cet appareil les essais, même avec des huiles de viscosité relativement faible (10 à 12° E).

Nous avons alors tourné la difficulté en utilisant un appareil d'Orsat, dont nous avons rempli les divers laboratoires avec des huiles de viscosités différentes, en quantités égales. Nou savons déterminé ainsi la solubilité de H^2S en fonction de la viscosité.

Ces essais nous ont permis de contrôler, pour une huile donnée et une température donnée, les résultats obtenus avec la burette de Bunte. Indiquons que nous avions pris la précaution de saturer l'eau du flacon mobile par un barbottage prolongé de H^2S, ce qui eut pour conséquence secondaire de décomposer l'héliantine utilisée comme colorant.

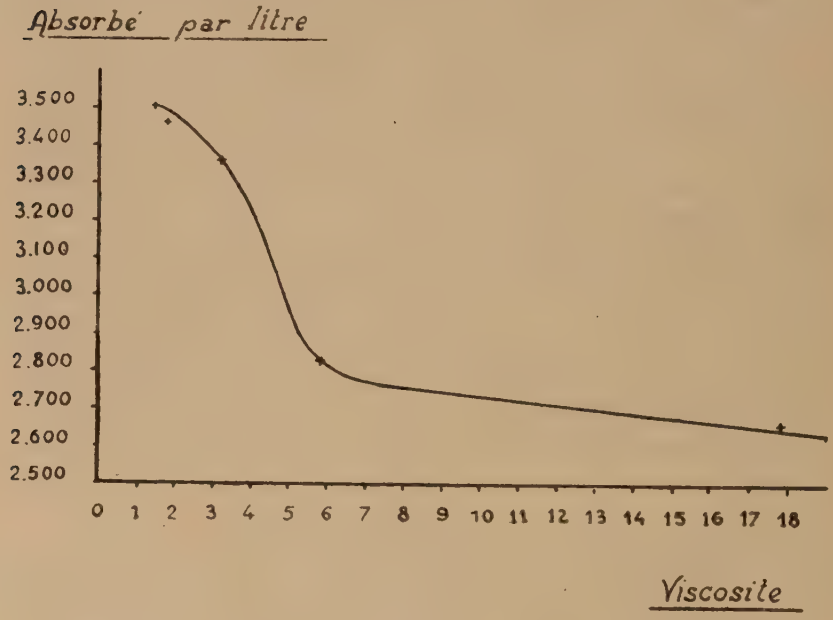
Voici les résultats que nous avons trouvés :

VISCOSITE A 20° C	ABSORBE EN CC.	TEMPERATURE AMBIANTE
3,14	3.360	18°
5,94	2.820	22°
17,88	2.640	22°

Par conséquent, l'huile épaisse absorbe moins bien l'hydrogène sulfuré que l'huile vierge. Nous voyons que pour une viscosité de 3,14° E, nous retrouvons sensiblement le même chiffre d'absorption que pour l'huile neuve.

Mais nous trouvons une différence notable pour les deux autres échantillons : 2.820 cc. et 2.640 au lieu de 3.200 cc.

Nous avons été limité également dans nos mesures avec cet appareil, par la viscosité de l'huile qui provoquait fréquemment le blocage du petit ménisque de verre. Toutefois, en nous référant aux résultats obtenus avec la burette de BUNTE, nous avons pu réunir suffisamment d'éléments pour tracer approximativement la courbe de solubilité en fonction de la viscosité (jusqu'à 18° E).



L'allure de cette courbe nous montre avec netteté que la solubilité décroît à mesure que la viscosité augmente.

Remarque. — Nous avons pu contrôler également par cette méthode les résultats obtenus pour le gas-oil avec la burette de BUNTE :

	H^2S ABSORBÉ PAR LITRE
Burette de BUNTE	2.600 cc.
Appareil d'ORSAT	2.750 cc.

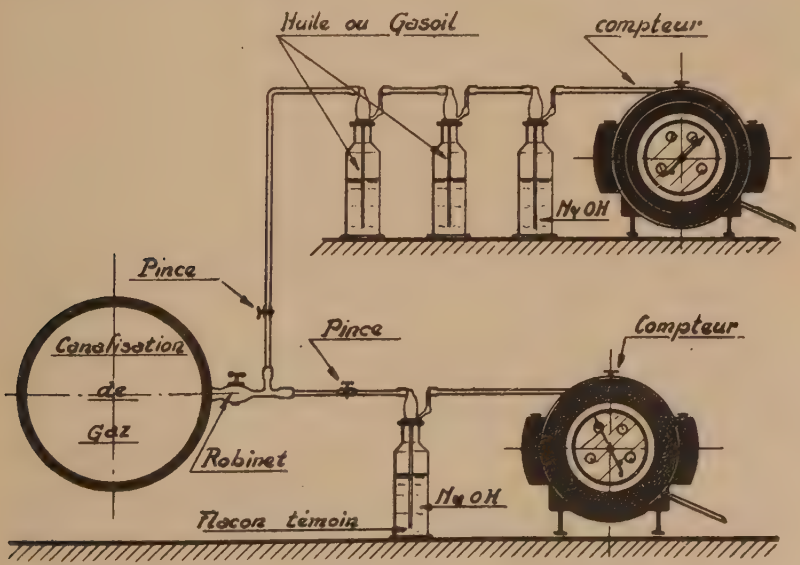
Les résultats obtenus avec la burette sont donc légèrement inférieurs à ceux trouvés avec l'appareil d'Orsat, l'ordre de grandeur reste cependant sensiblement le même.

d) *Absorption de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz de ville, par l'huile à débenzoler et le gas-oil.*

Ayant déterminé les conditions d'absorption de l'hydrogène sulfuré pur par l'huile à débenzoler, nous avons transposé dans le domaine industriel nos essais de laboratoire, en faisant absorber H^2S contenu dans le gaz de ville à la dose de 800 grammes environ pour 100 mètres cubes, par de l'huile ou du gas-oil.

Nous avons conduit les essais de la manière suivante :

Nous avons fait barbotter simultanément au moyen d'un tube en T, du gaz non épuré provenant de la même prise d'essai, dans deux groupes de flacons de Durand.



Dans le flacon témoin, nous avons mis une solution de NaOH à 10 % pour retenir l'hydrogène sulfuré.

Dans le groupe « absorbeur », nous avons mis en série trois flacons barbotteurs, les deux premiers contenant 200 cc. d'huile ou de gas-oil, le troisième contenant la même solution de soude que le flacon témoin, ce dernier flacon étant destiné à absorber l'hydrogène sulfuré non retenu dans les deux premiers.

Le débit était réglé au moyen de pinces placées sur les caoutchoucs de raccordement.

Voici les résultats que nous avons trouvés, pour une température ambiante de 20° :

	HUILE VIERGE		HUILE USÉE		GAZ-OIL	
	1er essai	2e essai	150° E	83° E	1er essai	2e essai
Teneur du gaz en H^2S en gr. % m^3	770	743,7	821,6	672	646	688,5
Après flacons barbotteurs	300	155	396	283	247	297,5
Absorbé pour 200 cc.	470	588,7	425,6	389	399	391
Absorbé par litre ...	1180	1460	1060	970	1000	980

Nous avons donc constaté :

1° Que H^2S est beaucoup moins absorbé par les huiles et le gas-oil lorsqu'il est en mélange qu'à l'état pur;

2° Quoique variables, ces résultats conservent le sens des résultats trouvés au laboratoire : nous voyons effectivement que pour une même température, les quantités de H^2S absorbés par l'huile vierge sont supérieures à celles absorbées par l'huile usée.

Remarque. — Les écarts observés proviennent très certainement de l'inexactitude d'un des compteurs, ces écarts étant d'autant plus sensibles, malgré la correction, que nous opérions sur de faibles quantités de gaz (3 litres).

e) *Absorption de l'hydrogène sulfuré du gaz dans les laveurs Standard à circulation de gas-oil.*

Par suite du remplacement des huiles de goudron par le gaz-oil pour le débenzolage du gaz, il ne nous a pas été possible d'apprécier dans quelle mesure ces appareils remplis d'huile, pouvaient absorber les traces d'hydrogène sulfuré contenues dans le gaz épuré.

Nous avons donc fait les essais en dosant simultanément la teneur en H^2S du gaz, avant et après les laveurs à benzol fonctionnant au gas-oil.

Les résultats furent les suivants :

4 avril 1946 :

entrée laveurs ..... $\%m^3$	0 gr. 346
sortie laveurs	0 gr. 077
absorbé	0 gr. 269

5 avril 1946 :

enrée laveurs	0 gr. 16
sortie laveurs	indosable

8 avril 1946 :

entrée laveurs	1 gr. 38
sortie laveurs	indosable

Pour ce dernier essai, nous avions laissé volontairement une certaine quantité d'hydrogène sulfuré dans le gaz à l'entrée des laveurs.

Remarque. — Ces dosages ont été effectués par colorimétrie.

Cette dernière série d'essais effectués sur le plan industriel, nous montrent que les laveurs à benzol à circulation de gas-oil réduisent encore la faible teneur en H^2S du gaz en ce point du réseau.

Ces résultats obtenus pour les huiles, nous laissaient présumer qu'il en était de même « à fortiori » avec les huiles de goudron.

L'expérience nous a démontré toutefois que le rôle de post-épuration joué par les laveurs était limité.

A quoi est due cette limitation ?

Probablement à l'élimination incomplète dans les appareils de distillation de l'hydrogène sulfuré absorbé par l'huile ou le gas-oil, ces deux liquides restant toujours à demi saturés malgré l'oxydation d'une partie de H^2S et l'élimination avec les gaz méphitiques d'une autre partie, avec ceci de particulier pour l'huile, c'est qu'ayant des possibilités d'absorption supérieures au gas-oil quand elle est vierge, elle les perd rapidement à mesure qu'elle épaissit.

f) *Enrichissement en soufre des huiles de lavage*

Puisque l'huile absorbe l'hydrogène sulfuré restant dans le gaz après épuration et qu'une partie de ce gaz est oxydée avec libération du soufre, qui provoque des condensations moléculaires, il était logique de penser que les teneurs en soufre de l'huile devaient aller en croissant à mesure que celle-ci épaississait. C'est ce que nous avons voulu contrôler en dosant cet élément dans divers échantillons de viscosités croissantes.

A défaut de la méthode de Grotte, nous avons employé la méthode de la bombe, dont le principe consiste à brûler un poids connu d'huile dans une bombe de Mahler remplie d'oxygène sous 25 kg/cm² de pression. Le soufre et les composés sulfurés sont transformés en SO^4H^2 que l'on dose par précipitation à l'état de SO^4Ba. L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut souvent effectuer plusieurs combustions pour obtenir un poids appréciable de SO^4Ba.

Nous avons pu toutefois réduire au minimum nos manipulations en utilisant une nacelle de platine pouvant contenir 2 gr. d'huile environ. C'est en opérant sur des quantités de cet ordre que nous avons effectué nos dosages, au lieu de 0 gr. 6 comme le prévoit la technique habituelle.

Cela avait pour conséquence de provoquer un échauffement supérieur de la bombe.

Nous ne décrirons pas le détail du mode opératoire qui s'apparente à la mesure des pouvoirs calorifiques et nous nous bornerons à indiquer les résultats que nous avons obtenus pour des huiles de viscosités croissantes :

DATES DES ÉCHANTILLONS	VISCOSITE	TENEUR EN S [1]
29 juin	1,92	0,43 %
10 juillet	3,14	0,49 %
17 juillet	4,05	0,44 %
24 juillet	5,94	0,45 %
3 août	8,24	0,46 %
7 août	11,65	0,52 %
21 août	32,82	0,53 %
6 septembre	120	0,54 %

Ces résultats confirment donc nos assertions : l'huile s'enrichit lentement et régulièrement en S. Les combinaisons organiques formées de nature asphaltique (LÜNGE, *loc. cit.*), restant en partie dissoutes dans l'huile dont elles accroissent la viscosité.

***

Signalons enfin dans ce chapitre, l'influence des différents gaz dans le processus d'épaississement des huiles. Une étude de la question a été faite en 1933 par BORDO et MULHENDYCK (*Loc. cit.*).

Au point de vue de l'action des gaz purs, seul l'oxygène est capable d'épaissir les huiles. Cette action très importante est lente à la température ordinaire, mais elle augmente très rapidement à température élevée. Nous indi-

(1) WEISSGEBER a trouvé pour certaines huiles de lavage des teneurs en soufre de l'ordre de 0,8 %.

querons à ce sujet, l'essai que nous avons effectué il y a quelques années :

Nous avons fait passer dans un ballon renfermant de l'huile vierge dont la viscosité était de 1,83° E à 20°, de l'oxygène pendant vingt heures, à la température de 100°. La viscosité après passage de O^2 était montée à 2,75° E.

Les travaux de Bordo et Mulhendyck montrent que : l'ammoniac ,l'acide cyanhydrique, le gaz carbonique, l'azote, n'exercent aucune action sur l'épaississement des huiles.

Tous les mélanges gazeux exempts d'oxygène sont sans action.

La naphtaline en faible quantité n'entrerait pas en jeu comme facteur d'épaississement. Un pourcentage supérieur à 10 % serait nuisible du fait que celle-ci dissout le soufre en toute proportion, ce qui favoriserait l'épaississement des huiles.

⁂

L'influence de l'hydrogène sulfuré devait connaître à nouveau en 1941 un regain d'actualité, à la suite des travaux de Kattwinkel. Reprenant la théorie de l'absorption de H^2S par l'huile, sous forme dissoute, l'auteur indique que cela conduirait, dès la température ordinaire, à la formation de composés fortement polymérisés sulfydrylés et disulfurés de nature complexe.

Par chauffage dans les appareils, les mercaptans et disulfures seraient décomposés en H^2S et S.

La question qui se posait était donc de savoir s'il existait dans l'huile des mercaptans ou de l'hydrogène sulfuré non éliminé ?

Nous avons pensé, pour y répondre, à effectuer un essai qualitatif au plombite de soude, en transformant les mercaptans en mercaptides de plomb (Cet essai est parfois

désigné sous le nom de « Doctor Test », AFnor - B - 6 - 14). Cette méthode est peu sensible, mais suffisante pour identifier une catégorie de dérivés sulfurés tels que : mercaptans, thio-éthers, H^2S, etc., à l'exclusion des composés thiophéniques.

Mode opératoire. — Nous avons dilué 1 cc. d'huile dans 25 cc. de C^6H^6 cristallisable et agité avec 5 cc. d'une solution de plombite de soude. La réaction se produit immédiatement et elle se reconnaît à la teinte brune plus ou moins foncée, de la couche inférieure de plombite.

Cet essai, effectué avec de l'huile vierge et de l'huile épaisse, a donné lieu aux observations suivantes :

Huile vierge : On observe une légère teinte jaune qui ne permet pas de conclure à la présence de mercaptans. Il se forme, en outre, à la surface de séparation des deux liquides de densités différentes, un disque déformable de couleur jaune, onctueux au toucher, qui est vraisemblablement du soufre.

Huile usée (120° E) : L'essai est nettement positif, la couche inférieure de plombite de soude devient très brune, ce qui indique la présence de mercaptans dans l'huile.

Influence de l'injection de vapeur

L'action de la vapeur vive dans les phénomènes d'épaississement est assez mal connue. D'après M. Alfs [23], l'injection de vapeur produirait une action de polymérisation des constituants de l'huile; d'après Kattwinkel, la vapeur saturée serait sans effet.

Nous pensons que de telles divergences d'opinions sont dues :

1° Aux difficultés de discerner parmi les nombreuses causes d'épaississement dont les actions s'ajoutent, l'influence exacte de l'injection de vapeur;

2° Aux conditions d'exploitation des ateliers de débenzolage qui peuvent être différentes suivant les usines. Il est évident que suivant que l'on injecte de la vapeur vive saturée ou de la vapeur très surchauffée, l'action sur l'huile ne sera pas la même. De telles variantes dans la technique peuvent conduire à des contradictions dans l'interprétation des faits, sans que, d'ailleurs, la bonne foi de leurs auteurs sont en cause.

Nous pensons cependant que l'action de la vapeur surchauffée à température élevée a une influence défavorable à la bonne conservation de l'huile en circuit. Signalons à titre indicatif, que le débenzolage des huiles dans les colonnes à plateaux de notre installation, se faisait par chauffage à la vapeur à 7 kg/cm² de pression, ce qui correspondait à une température de 160° environ, accompagné d'une injection de vapeur vive saturée à 5 kg de pression, diaphragme de 7 mm. 5, température de 150°.

Examen microscopique des huiles

L'application du microscope à l'étude des goudrons de houille et des huiles de graissage remonte à 1913 et a donné lieu, à cette époque, à une communication de M. Ch. Abder-Halden au Congrès de l'Association technique du gaz de Toulouse.

C'est en nous inspirant de ses travaux et de ceux de M. Renaudie [24] que nous avons essayé d'examiner au microscope des huiles de débenzolage vierges et usées.

Nous devons à l'amabilité de M. le Professeur Dubreuil, Professeur d'Histologie à la Faculté de Médecine de Bordeaux, d'avoir pu effectuer dans son laboratoire les différents examens microscopiques et les micro-photographies de la présente étude.

Si l'observation au microscope d'une huile vierge ne présente aucune difficulté, celle d'une huile épaisse, par

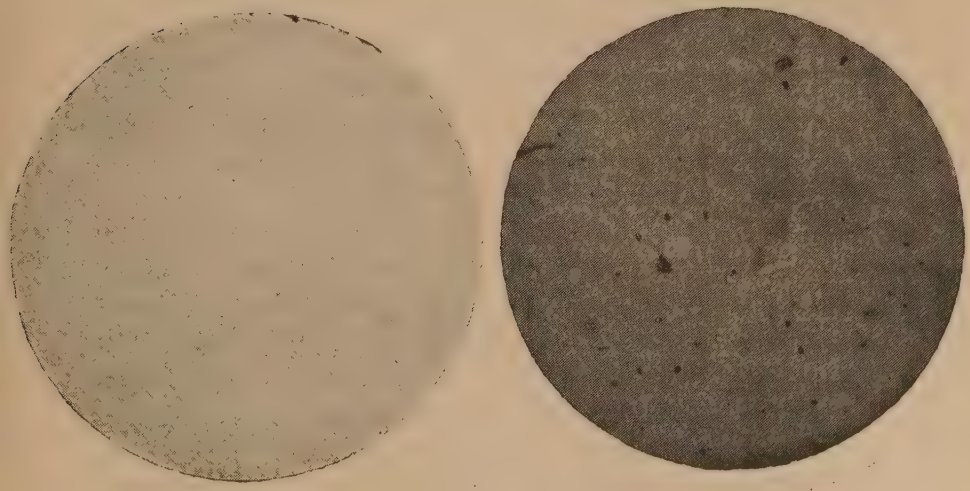
contre, est délicate en raison de l'opacité. Les difficultés sont encore plus grandes lorsqu'on veut réaliser des microphotographies.

Nous avons pu effectuer l'examen des huiles épaisses en opérant sur des couches minces obtenues par frottis.

Remarque. — La mise au point du microscope avec un objectif à fort grossissement est également délicate à réaliser, il y a intérêt à utiliser à cet effet une des petites bulles d'air qui se sont formées au moment de l'étalement de l'huile.

L'huile vierge, examinée sous des grossissements croissants, présente un film très clair, transparent et homogène, vierge de toute impureté, ainsi que le montre la photographie de gauche.

L'huile usée, au contraire, présente une opacité accusée sur laquelle se détachent un grand nombre de petits points noirs (figure 2) dont la proportion croît avec l'usure de l'huile.



Quels sont ces points ?

Ce sont des corps figurés non solubles dans l'huile et sans pigment propre, qui disparaissent à condensateur à pleine ouverture.

Il est difficile de se faire une idée de leur nature. Peut-être pouvons-nous les apparenter aux « micelles carbonées » de Nellenstyn, analogues à celles du goudron, qui ne seraient autres que du carbone libre insoluble dans les dissolvants.

L'explication de la présence de ce carbone libre pourrait être la suivante :

Nous avons vu que le soufre provoquait des condensations moléculaires qui restent en partie dissoutes dans l'huile; certaines de ces combinaisons seraient désagrégées par actions catalytiques avec dégagement d'hydrogène et libération de carbone, lequel contribuerait à épaissir l'huile.

Si attrayant soit-il, l'examen microscopique des huiles ne nous paraît pas d'une application pratique pour apprécier le degré d'usure d'une huile. Pour être applicable, il faudrait, en effet, pouvoir dénombrer les micelles à l'aide d'un hémacytomètre, ce qui nous semble très imprécis par suite de l'épaisseur de la couche d'huile et de la répartition irrégulière des points noirs (la proportion de ceux-ci étant plus importante sur les bords de la lamelle convre-objet).

Technique opératoire

Une difficulté plus délicate à résoudre que celle de l'opacité, dans la technique de la microphotographie des huiles, est due à la mobilité des micelles. Cette mobilité est extrêmement gênante, car elle nous oblige à une solution de compromis entre l'opacité et le temps de pose, on y parvient en prenant des temps de pose assez courts pour un éclairage assez intense, encore faut-il éviter la créa-

tion de courants de convection dans la masse d'huile, qui provoquent le déplacement des points noirs. Nous avons pu obvier à ces inconvénients en calant la lamelle couvre-objet par des gouttes de parffine coulées sur les bords et en laissant reposer la préparation suffisamment longtemps. Ce n'est toutefois qu'après plusieurs insuccès que nous avons pu obtenir la photographie de droite.

Ces microphotographies ont été obtenues avec un microscope placé verticalement, objectif Zeiss de 4 mm. à correction.

Oculaire photo × 9.
Chambre Miflex 6,5 × 9.
Grossissement 600.
Temps de pose : 30 secondes.

***

MELANGES D'HUILE DE DEBENZOLAGE USEE AVEC DE L'HUILE FLUIDE

Nous avons eu l'occasion d'utiliser d'une façon assez inattendue un lot d'huile usée de viscosité élevée (150° E) provenant de l'atelier de débenzolage et destiné à la régénération, en le mélangeant avec un autre lot d'huile de goudron servant à assurer l'étanchéité des gazomètres secs, qui avait été reconnue trop fluide à l'analyse.

Rappelons à ce sujet que l'étanchéité des gazomètres du type « sec » est réalisée entre la paroi et le plateau mobile, au moyen d'une forte toile remplie d'huile de goudron de houille, dont la viscosité doit être de 3° E à 50° C, c'est-à-dire nettement plus élevée que les huiles de débenzolage.

Dans quelles proportions pouvions-nous effectuer le mélange ?

La viscosité n'étant pas une propriété additive, il n'était pas possible d'appliquer la règle des mélanges à deux huiles de viscosités différentes pour obtenir une huile de viscosité donnée, c'est ce qui explique que l'on ait été longtemps réduit aux méthodes empiriques dans ce domaine, malgré les formules de SCHULTZE [25] qui se sont avérées insuffisantes.

Nous avons essayé d'appliquer la formule d'OELSCHLAGER qui paraît jouir d'un certain crédit. Cette formule, qui permet de calculer le degré Engler d'un mélange d'huile de viscosités différentes et connues est la suivante :

$$E\ (1+2) = \frac{(n_1 E_1 + k\ n_2 E_2}{n_1 + k\ n_2}$$

E_1 et E_2 sont les degrés Engler de l'huile épaisse et de l'huile fluide.

n_1 et n_2 les quantités des deux constituants.

La constante k étant égale à $\sqrt{E_1\ E_2}$

La première objection que nous ferons à cette formule, c'est qu'elle n'est pas homogène en E du fait de la valeur de la constante k qui est égale $\sqrt{E_1\ E_2}$

La deuxième objection, plus importante, porte sur l'exactitude même de la formule, qui est mise en défaut par les résultats que nous avons trouvés aux essais. Peut-être cette formule est-elle plus exacte avec les huiles minérales ou végétales, en tout cas, l'auteur ne fait aucune réserve quant à son emploi.

Nous citerons toutefois à ce sujet, une critique de Ch. LEU, parue dans *Le Moniteur du pétrole roumain* de 1923, n^{os} 23 et 24, sur les formules servant à calculer la viscosité des mélanges huileux. D'après cet auteur, toutes les formules seraient inexactes ou d'utilisation très limitée.

Nous nous sommes donc proposés de calculer les proportions du mélange huile épaisse-huile fluide, en utili-

sant les propriétés de la courbe logarithmique de la viscosité, que nous avons étudiée précédemment.

Nous avons effectué le calcul en utilisant non la viscosité Engler dont la détermination est purement conventionnelle, mais la viscosité relative qui est le rapport entre la viscosité absolue du liquide et la viscosité absolue de l'eau à 20° 2

$$n = \frac{n'}{0{,}01} = n \times 100 \text{ en centipoises.}$$

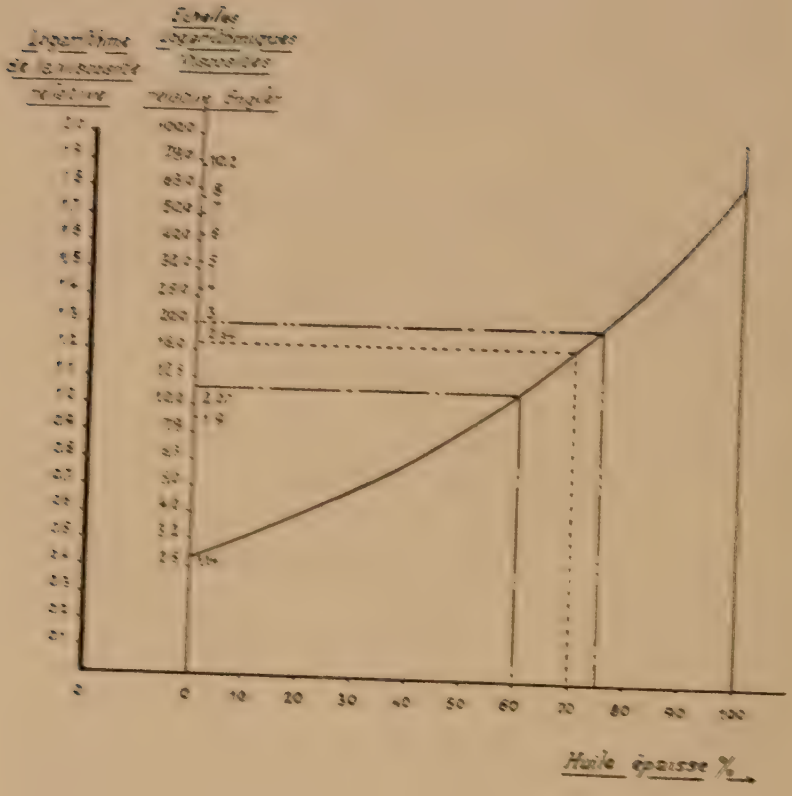
La viscosité relative en fonction de la viscosité Engler est donnée par la formule d'Ubbelohde :

$$n = \left[7{,}3172\ E - \frac{6{,}3154}{E} \right] d$$

Calcul du mélange

	Viscosité à 50° E	Viscosité relative	Logarithme de la viscosité relative
	—	—	—
Huile fluide	1,14	2,80	0,447
Huile épaisse	10,2	74,03	1,869
Mélange cherché ..	3	19,86	1,298

Si nous traçons la courbe de la viscosité en portant en ordonnée les logarithmes de la viscosité relative auxquels nous ferons correspondre les viscosités Engler et en abscisses les pourcentages d'huile, nous obtenons une courbe légèrement incurvée que l'on peut approximativement assimiler à une droite. Le point d'intersection entre la viscosité cherchée et la courbe, rapporté sur l'axe des abscisses nous donne directement les proportions du mélange.



Dans le cas considéré, les proportions relatives d'huile fluide et d'huile épaisse étaient les suivantes :

75 % d'huile épaisse,

25 % d'huile fluide.

L'expérience a d'ailleurs confirmé les résultats du calcul.

Voici les résultats expérimentaux obtenus au Laboratoire de l'Usine (M. Zevort) :

	VISCOSITE A 50°	VISCOSITE RELATIVE
Avec 60 % huile épaisse et 40 % huile vierge	2,07	12,07
Avec 70 % huile épaisse et 30 % huile vierge	2,64	16,93
Avec 75 % huile épaisse et 25 % huile vierge	3	19,86

Avec de tels pourcentages, la formule d'Oelschlager nous aurait donné une viscosité de 5° 5 E.

Nous avons constaté que le mélange était aussi homogène après une semaine de repos qu'au début.

Nous avons également vérifié qu'une toile forte, telle que celle utilisée pour les gazomètres secs, mise à tremper pendant quatre mois dans le mélange, conservait toute sa résistance aux divers essais de traction que nous lui avons fait subir.

DEUXIEME CHAPITRE

ESSAIS DE REGENERATION DES HUILES DE DEBENZOLAGE USEES

La régénération des huiles de débenzolage usées, ne se présente pas sous le même aspect que celle des huiles minérales de graissage, par exemple. En effet, la nature même des huiles de goudron de houille et les profondes modifications physico-chimiques subies en cours d'utilisation, ne permettent pas l'application des méthodes habituelles de régénération des huiles minérales, telles que : la filtration, la centrifugation, la décantation, le traitement par les terres argileuses : bentonit, franconit, etc.

Malgré cette limitation dans les méthodes à employer, il est possible de régénérer très simplement les huiles à débenzoler, par distillation.

Un gros effort aurait été fait en Allemagne avant la guerre pour améliorer les conditions d'extraction du benzol et maintenir constante la qualité des huiles en circuit.

Parmi les nombreux brevets qui ont été pris dans ce domaine, nous citerons le procédé WEINDEL [26], qui permet la régénération continue de l'huile en circuit. Le principe de ce procédé consiste à prélever une certaine quantité d'huile, 4 à 5 mètres cubes par jour pour une instal-

lation de 100 mètres cubes, que l'on soumet à une distillation poussée afin de séparer les fractions épaisses; l'huile ainsi fluidifiée revenant ensuite dans le circuit. Afin de compenser l'élimination par chauffage des fractions légères, on fait des appoints de goudron.

Ce procédé semble avoir connu un certain essor au cours des années de 1934 à 1939; 22 installations auraient été construites sur le territoire des bassins miniers allemands.

Malgré cela, le procédé ne paraît pas être à l'abri de toute critique et nous citerons celle de W. Demann [27] :

« Une révision du système de Weindel, en considérant sérieusement les frais de capital, salaires et énergie, indique que les bénéfices tirés de l'huile régénérée par rapport aux prix de l'huile fraîche, ne couvre pas entièrement les frais du procédé, mais en raison de la possibilité existant dans les anciennes installations périmées pour une amélioration de la production de benzol (par l'abaissement de la teneur en benzol du gaz final), un rafraîchissement courant de l'huile est avantageux aussi bien au point de vue de l'exploitation que du rapport ».

Nous signalerons également un autre procédé qui résulte des travaux de Winter et Free [28], qui consiste à régénérer les huiles par hydrogénation. Par cette méthode, le soufre moléculaire provenant principalement de l'hydrogène sulfuré serait libéré sous forme de H^2S.

Ce procédé ne nous paraît pas applicable industriellement, comme étant trop onéreux.

*
**

Les difficultés d'approvisionnement en huiles vierges auxquelles nous eûmes à faire face pendant la guerre, nous incitèrent à faire régénérer nos huiles usées par une Société spécialisée.

Divers essais de régénération effectués au laboratoire, à cette époque, permirent de nous rendre compte qu'il était possible d'augmenter dans des proportions importantes les rendement très faibles qui nous étaient imposés.

Les améliorations acquises dans cette voie ne compensèrent pas cependant la pénurie d'huiles, aggravée par de nouvelles difficultés de transport par voie fluviale. C'est alors que nous avons pensé à étudier divers projets nous permettant de régénérer nous-mêmes nos huiles usées.

Le premier de ces projets consistait à régénérer les huiles par distillation dans une chaudière cylindrique placée verticalement sur une dérivation de la trainasse d'une batterie de fours et chauffée par les fumées avant leur évacuation à la cheminée.

Le réglage du chauffage se faisant au moyen de registres agissant sur l'admission des fumées dans l'enceinte de chauffe de la chaudière. Ce système ayant par conséquent l'avantage très appréciable de ne nécessiter aucune dépense calorifique.

En raison des complication de construction que cela présentait à cette époque, ce projet ne fut cependant pas retenu.

C'est alors que nous avons pensé utiliser une chaudière de petite capacité, analogue à celle conçue lors du premier projet et construite à ce moment-là dans le but de régénérer du gas-oil souillé.

Cette chaudière, représentée sur la figure ci-contre, est constituée par un cylindre en tôle de 3 mm. d'épaisseur, surmonté par un petit dôme de 30 cm. de hauteur, ayant une capacité de 1 hl. Le corps de la chaudière est enrobé jusqu'aux 2/3 environ de sa hauteur dans un massif de briques réfractaires, dont la cavité inférieure constitue la chambre de combustion du brûleur à gaz servant au chaffage à feu nu.

Le temps de distillation est de 4 heures pour régénérer 70 à 80 kg d'huile usée, il faut compter une heure en plus pour la mise en température de la chaudière. Les vapeurs d'huile sont condensées dans un tube de 3 m. de long, refroidi par une chemise d'eau à grand débit. A défaut d'indications plus précises, nous avons effectué les calculs de construction en prenant comme chaleur spécifique de l'huile : 0,4.

La vidange de l'appareil se fait à l'aire comprimé sous 1 kg de pression, alors que les résidus qui sont au fond de la chaudière n'ont pas eu le temps de durcir. Cette opération est quelque peu délicate, car si l'on n'a pas pris soin de laisser refroidir suffisamment la chaudière au moment de la vidange, on observe des inflammations spontanées lorsque les vapeurs qui sont chassées arrivent au contact de l'air. D'autre part, si l'on attend trop longtemps, le brai qui est au fond de la chaudière se prend en masse au point qu'il devient impossible de l'évacuer à l'air comprimé, ce qui oblige alors à réchauffer la chaudière.

Chaudière de régénération d'huile

Avec une telle chaudière, nous avons pu effectuer sur le plan semi-industriel des régénérations d'huile et même de gas-oil dans des conditions très satisfaisantes, ainsi que le prouvent les résultats ci-dessous :

	HUILE ÉPAISSE	HUILE REGENEREE	
		1er ESSAI	2e ESSAI
Densité		1,037	1,045
Viscosité à 20° C	150° E	1,79	2
Fractionnement :	%	%	%
200	—	—	0,4
230	—	4	
250	0,5	8	4
260	3	12	8,8
270	7,5	26	18
280	18	51	28,4
290	29	66	49
300	38	80	71
310	50	90	80
320	60	95	87 (entraînés)
330			92 (entraînés)
340			95 (entraînés)

Nous constatons, par conséquent, une baisse considérable de la densité et de la viscosité qui, de 150° Engler tombe à 1,8-2° E. L'huile obtenue est très fluide et a le même aspect que l'huile vierge.

Les écarts que nous remarquons au fractionnement entre le premier essai et le deuxième, proviennent de l'allure à laquelle a été conduit la distillation et des entraînements qui en résultent, ceux-ci sont d'autant plus sensibles que la chaudière ne possède pas de colonne à plateaux.

Devant les résultats aussi encourageants que nous avons obtenus, nous avons conçu un troisième projet de régénération d'huile par distillation, avec chauffage à la vapeur, à l'aide de serpentins plongeant dans l'huile. Ce système, avec les moyens dont nous disposions, nous permettait de régénérer 2 tonnes d'huile à la fois.

Pour des raisons d'opportunité, et par suite du remplacement envisagé de l'huile par le gas-oil, ce troisième projet ne fût pas mis à exécution.

Les régénérations que nous avons effectuées ont donné lieu cependant à une observation d'ordre physiologique qu'il nous paraît utile de signaler. Les ouvriers chargés de surveiller la marche des opérations ont été chaque fois légèrement incommodés, les troubles passagers pouvant aller jusqu'à des maux de tête.

Quelle en était la cause ?

Nous avons pensé tout d'abord que cela était dû à l'odeur forte et entêtante de l'huile, mais, serrant de plus près la question, nous avons vu qu'il s'agissait de l'élimination à l'air libre de composés sulfurés incondensables, tels que H^2S dissous dans l'huile et imparfaitement chassé avec les gaz méphitiques au cours du chauffage dans les colonnes, ou provenant de la décomposition à haute température dans la chaudière des disulfures et mercaptans, dont nous avions reconnu la présence dans l'huile.

Nous avons d'ailleurs fait l'expérience de présenter à l'extrêmité d'un réfrigérant branché sur un ballon de 1 litre dans lequel nous distillions de l'huile usée, un papier imprégné d'acétate de plomb : celui-ci tachait immédiatement. Le même essai effectué avec de l'huile vierge permit de constater que le papier ne tachait que très lentement.

Ces essais nous ont permis de constater en outre que c'est vers 110-120° que le dégagement de H^2S commence à se produire, à 150-160° il y a dégagement en abondance, à tel point qu'un papier à l'acétate introduit sous la hotte noircit instantanément.

Caractéristiques des huiles régénérées

Les huiles régénérées sont d'autant plus claires qu'elles distillent à basse température. Ainsi, la fraction qui dis-

tille entre 0 et 200°, examinée par transparence, est de couleur jaune clair; celle qui distille entre 250 et 300° est nettement foncée. L'échantillon moyen d'huile régénérée est foncé.

On constate que les huiles claires, abandonnées au repos dans des flacons bouchés, brunissent peu à peu. Cela est dû certainement à l'oxydation des phénols.

La densité et la viscosité des diverses fractions d'huile régénérée croissent avec le point d'ébullition.

Voici, résumé dans le tableau ci-dessous, les caractéristiques des diverses fractions à point d'ébullition croissant. Les chevauchements de températures sont dus aux entraînements que l'on ne peut éviter sans colonne à plateaux.

ESSAIS	FRACTION D: 130 PS: 311	FRACTION D: 200 PS: 316	FRACTION D: 230 PS: 331	FRACTION D: 270 PS: 336	FRACTION D: 130 PS: 336
Densité à 15° ...	1,003	1,028	1,046	1,047	1,04
Viscosité à 20° ..	1,29	1,61	1,94	2,05	
Soufre	0,53	0,48	0,43	0,63	0,55
Absorbable par NaOH 25° Bé.	12,5	10	13,7	11	12
Echauffement sulfurique	23,5	23	23	24	22

Nous voyons que les caractéristiques des huiles régénérées se rapprochent sensiblement de celles des huiles neuves :

La densité a été ramenée à 1,04,

La viscosité a été ramenée de 150 à 2,

L'échauffement sulfurique est le même que celui d'une huile neuve.

La teneur en soufre, par contre, assez variable d'une fraction à l'autre, ne paraît pas dans l'ensemble avoir

diminué. En nous référant au pourcentage de l'échantillon moyen, nous voyons qu'elle est du même ordre que celle de l'huile usée. Nos résultats sont cependant contradictoires avec ceux de KATTWINKEL qui indique que la teneur en soufre des huiles régénérées est supérieure de 50 % environ à celle des huiles neuves (1,02 au lieu de 0,73).

En ce qui concerne l'absorbable par la soude, il est curieux de constater un relèvement du pourcentage qui, de 1 % pour l'huile usée, est remonté et dépasse même légèrement sa valeur primitive. La distillation des huiles épaisses aurait donc pour conséquence de régénérer les produits absorbables par la soude, en particulier les phénols, dont nous avons signalé la disparition progressive au cours de l'usure de l'huile.

Remarque. — La ligne de séparation entre les deux liquides de densités différentes(lessive de soude et huile) est d'autant plus difficile à distinguer dans l'éprouvette graduée que la fraction d'huile examinée est plus lourde. Il y a intérêt à faire la lecture dans un rayon de soleil qui fera apparaître nettement la séparation des deux liquides de couleurs légèrement différentes.

Brai

Nous avons recueilli sur un lit de sable le brai chaud, résidu de l'huile régénérée, expulsé lors de la vidange à l'air comprimé, de la chaudière. Nous avons pu « couler » de cette façon une plaque de 1 m. 80 de long sur 0 m. 80 de large et 2 cm. d'épaisseur.

Ce brai possédait un poli remarquable. Malheureusement sa fragilité ne nous a pas permis de le conserver avec ses dimensions primitives.

Voici quelques-unes des caractéristiques de ce brai d'huile régénérée.

a) *Dosage des sels et des cendres*

On pèse 5 gr. de brai dans un creuset de platine préalablement taré. On chauffe lentement sur un bec Bunsen en isolant les vapeurs de la flamme par une plaque d'amiante. Il y a d'abord fusion, puis pyrogénation. Peu à peu, le brai diminue de volume en brûlant; on augmente alors graduellement le chauffage jusqu'au moment où on a un résidu grisâtre. On laisse alors refroidir.

Dosage des sels : on triture ce résidu grisâtre avec 5 cm^3 d'eau bouillante au moyen d'une baguette de verre. Le mélange obtenu est versé sur un filtre où on lave l'insoluble avec 10 cm^3 d'eau bouillante. Le filtrat est recueilli dans un cristallisoire évaporé au B.M. et séché à l'étuve à 120°. On pèse après refroidissement. Par différence on a le poids de sels.

Nous avons trouvé 0,04 gr. %.

Remarque. — En raison du peu de sels dans le brai (0 gr. 002 pour 5 gr.) ce dosage doit être fait avec beaucoup de précision.

2° *Dosage des cendres :* Le filtre qui a été lavé à l'eau bouillante contient, outre les cendres, des matières charbonneuses non brûlées pendant la première calcination qui a été modérée. On le sèche à l'étuve et on le calcine dans le creuset qui a déjà servi. L'incinération doit être complète et poursuivie jusqu'à disparition totale des matières charbonneuses. On laisse alors refroidir au dessicateur et on pèse : on a ainsi le poids de cendres.

Nous avons trouvé 0 gr. 043 pour 5 gr. soit 0,86 %.

b) *Acidité du brai*

On pèse 5 gr. de brai auxquels on ajoute, dans un Erlenmeyer, 25 cm^3 de C^6H^6. On adapte un réfrigérant à reflux et on chauffe jusqu'à disparition du brai (moins de

30 minutes). Après refroidissement, on ajoute 100 cm^3 d'alcool à 95°, préalablement neutralisé, et on laisse décanter. On filtre plusieurs fois pour clarifier la solution qui est trouble et de couleur jaune (cette opération qui est assez longue, peut être accélérée par filtration sous vide). Lorsque la solution benzène-alcool est suffisamment claire par transparence, on titre par une liqueur de NaOH N/10 en présence de thymolphtaléine. Nous avons trouvé 0 gr. 33 % en SO^3.

Le brai est donc nettement plus acide que l'huile dont il est issu.

Comparaison des huiles régénérées et des huiles neuves

Il nous a été possible, grâce à la réception de différents lots d'huiles régénérées, de comparer, à l'usage, les qualités respectives de celles-ci, avec les huiles neuves.

C'est ainsi que nous avons constaté une diminution beaucoup moins rapide par distillation du stock d'huile régénérée, au cours des quelques jours qui suivent sa mise en service, par rapport à celui d'huile vierge.

Il semblerait, d'autre part, que l'aptitude à épaissir des huiles régénérées est moins grande que celle des huiles neuves.

Certains auteurs ont trouvé que la formation d'asphaltes dans les huiles régénérées n'est pas aussi rapide que pour les huiles fraîches. Les conditions d'exploitation ne nous ont pas permis de vérifier cette affirmation.

Oppelt et Munz (*Loc. cit.*) ont déterminé expérimentalement que l'huile vierge traitée par 2,5 % d'acide sulfurique concentré, puis neutralisée par de la soude à 25 %, permettait de réduire d'une manière très appréciable la formation d'asphaltes; cette huile ne perd cependant pas sa tendance à épaissir. Cela paraît conforme à nos con-

clusions, puisque la teneur en soufre pouvant provoquer des polymérisations est encore très appréciable.

En résumé, la régénération des huiles de débenzolage usées peut se faire très simplement par simple distillation, avec des rendements excellents. C'est ainsi qu'en « poussant » la distillation jusqu'à 310°, limite que nous nous étions fixée, il nous était possible de récupérer suivant les cas 60 à 70 % d'huile usée et cela sans mélange préalable avec du goudron brut (5 à 10 %) suivant la technique actuelle. Ces chiffres sont donc bien supérieurs aux 30 % indiqués par M. Ch. Berthelot [27].

CONCLUSIONS

L'épaississement des huiles de goudron de houille est un phénomène qui tient compte à la fois de la nature aromatique des huiles et des conditions d'exploitation.

Les divers essais que nous avons effectués sur des huiles vierges et usées, nous ont permis de préciser un certain nombre de points sur les causes généralement admises de l'épaississement; en particulier les caractères de solubilité de l'hydrogène sulfuré que nous avons déterminées, mettent un peu plus de lumière sur l'influence du soufre dans le processus d'épaississement.

L'étude des huiles très visqueuses nous a permis de déterminer, en outre, quelques-unes de leurs caractéristiques, telles que : l'acidité, le poids moléculaire, l'échauffement sulfurique, qui infirment dans certains cas les résultats précédemment admis.

L'examen microscopique ne donne guère de renseignements précis sur l'état d'usure des huiles; il nous a cependant éclairé sur la technique opératoire à employer avec les huiles très épaisses.

En ce qui concerne les conditions d'exploitation, l'expérience nous a prouvé qu'en cas de nécessité, il était possible de débenzoler le gaz dans des conditions très acceptables avec des huiles de viscosité élevée (40 à 50° E à 10° C) considérées autrefois comme absolument inuti-

lisables. Il y a lieu toutefois à ne pas dépasser des viscosités de l'ordre de 80° E (à 20° C).

Les mélanges d'huiles de goudron de viscosités différentes nous permettent de conclure que la formule d'OELSCHLAGER est inapplicable.

Enfin, les essais de régénération que nous avons effectués, nous ont montré qu'il était possible de régénérer, avec des moyens simples et avec de bons rendements, les huiles de débenzolage usées. Ces huiles régénérées se sont révélées à l'usage d'aussi bonne qualité que les huiles vierges.

TROISIEME CHAPITRE

ACTION THERAPEUTIQUE DE L'HUILE A DEBENZOLAGE DANS LE TRAITEMENT DE LA GALE

Nous ne voudrions pas terminer l'exposé de cette étude, sans parler de l'action curative des huiles à débenzolage dans le traitement de la gale, qui reste toujours une question d'actualité.

Nous devons à l'obligeance de M. le Docteur LEURET d'avoir bien voulu nous autoriser à effectuer quelques essais dans ce domaine un peu spécial, qui dépasse le cadre professionnel.

Nous rappellerons tout d'abord, très brièvement, l'épidémiologie de cette maladie.

La gale est une affection de la peau provoquée par un parasite de l'ordre des Acariens (Arachnides). Les sarcoptes de la gale, femelles, vivent dans des galeries creusées à travers l'épiderme de l'homme, où elles déposent 10 à 14 œufs qui éclosent au bout de quelques jours.

Cette maladie se transmet après un contact de quelques instants avec un galeux ou par des échanges de vêtements; ceux-ci, en effet, peuvent être un lieu d'élection pour les œufs, dans lesquels ils peuvent résister efficacement au

nettoyage et à la stérilisation parfois insuffisante. C'est ce qui explique que le milieu familial réalise les conditons optima de contamination, en particulier pour les enfants.

La guerre a provoqué une recrudescence très importante de cette maladie; les mouvements de troupes, l'exode des populations, l'hygiène défectueuse en raison de la quantité et de la qualité des produits détersifs, sont autant de causes qui contribuèrent au développement de cette maladie, dont la statistique indiquait seulement une moyenne de 3.000 à 4.000 cas pour Paris, pour les années de 1921 à 1939; en 1941, on en relevait 6.000; pour la province, les proportions variaient de 5 à 30 fois (Docteur Herve).

Nous nous souvenons même d'une certaine époque où l'opinion publique en était arrivée à incriminer le pain comme resposable de cette maladie. On parlait couramment de la « gale du pain », en fait, la « gale du pain » c'était la « gale » tout court ! Nous pensons qu'il faut voir dans cette appellation pour le moins étonnante, le souci pour ceux qui en étaient atteints, de se dissimuler ou de dissimuler aux autres, la réalité d'une maladie qui était considérée jusqu'alors comme l'apanage des gens sales et miséreux.

La pénurie des produits pharmaceutiques spécifiques, tels que la pommade d'Helmerich à base de fleur de soufre, la pommade de Millian aux polysulfures de potassium, la créoline à base de crésyl et de liniments oléocalcaires, le benzoate de benzyle, conduisit à rechercher des traitements nouveaux.

C'est dans ces conditions que l'on eut recours aux huiles de débenzolage dont les premières applications remontent à 1917 avec les travaux de Bory [30]. Ces huiles, en effet, présentent une activité égale à celle des polysulfures dans le traitement de la gale et de la phtiriase.

Les premiers essais furent entrepris dans les services de M. le Docteur LEURET, à l'Hôpital des enfants, où, à défaut d'huile désanthracénée, décolorée et désodorisée, on utilisa de l'huile vierge brute provenant de l'atelier de débenzolage de l'Usine à gaz de Bordeaux.

Traitement

(*Extrait de la thèse du Docteur HERVE* [31])

Le traitement consiste à faire une application d'huile sans bain préalable le premier jour. En raison de sa couleur très foncée, il est facile d'étaler l'huile sur tout le corps sans risque d'oubli, à l'exception de la tête. Le malade reste ainsi pendant 15 à 20 minutes pour permettre à l'huile de sécher. Après quoi il peut remettre ses vêtements qui sont de préférence usagés.

Nous signalerons le côté psychologique du traitement qui se manifeste par une légère répulsion du malade à l'idée d'être badigeonné par une huile de couleur foncée et d'odeur forte.

Le deuxième jour, nouvelle application après que le malade ait subi un savonnage général et un bain.

Enfin, le troisième jour, savonnage général et bain de propreté. La désinfection des vêtements n'est pas indispensable du fait que l'huile est assez diffusible pour atteindre les œufs ou les acares qui se trouvent dans le linge. Il est malgré tout recommandé par mesure de sécurité. La désinfection des souliers, si souvent négligée et qui cause de nombreuses recontaminations, est assurée facilement par simple badigeonnage au pinceau à l'intérieur.

Remarque. — Une amélioration aurait été apportée récemment à ce traitement dans le but d'économiser les vêtements des malades; ceux-ci pourraient prendre un bain 15 à 20 minutes après chaque badigeonnage sans que

l'efficacité du traitement s'en ressente.

L'application de l'huile produit une sensation de picotement et de démangeaisons assez vives pendant 15 à 30 minutes chez des sujets qui présentent une gale moyenne. Seule la sensation de cuisson, particulièrement au niveau des organes génitaux, est accusée par les sujets.

Dans certains cas où les malades présentent une vive irritation généralisée de la peau, causée par une série de traitements inefficaces, il convient d'améliorer préalablement l'état de l'épiderme pendant quelques jours avant d'appliquer l'huile d'anthracène.

L'auteur indique en outre les résultats obtenus sur les lésions de grattage et les lésions impétigineuses, de même que les pyodermites discrètes : « toutes ces lésions sèchent et cicatrisent rapidement et l'on n'observe pas d'eczématisation des lésions ».

Il nous paraît intéressant de signaler à cette place une note publiée par M. le Docteur Fabre, MM. Delsol, Andant et Barthe [32] sur la nocivité des huiles de graissage anthracéniques : « les huiles de graissage anthracéniques sont extraites du goudron de houille après élimination des phénols, de leur anthracène en totalité ou en partie. Ces huiles paraissent avoir provoqué des troubles ou accidents : dermites irritantes ou légères rougeurs vives aux mains et aux avant-bras, hyper-sensibilité à la lumière, acné, corrédons, folliculite, kératose pilaire, irritation rhyno-pharyngée, toux, irritation des téguments de la face. Les recherches entreprises ont permis de déterminer qu'il s'agissait d'huiles non débarrassées de leurs bases pyridiques ».

Nous devons signaler que nous avons eu connaissance également de plusieurs cas d'hyper-sensibilité aux rayons solaires, à la suite du traitement par les huiles anthracéniques.

Propriétés cancérigènes

Nous pensons que les huiles de débenzolage qui distillent entre 200 et 300° ne présentent aucun danger en ce qui concerne une action cancérigène. Les corps cancérigènes tels que le I.2 benzopyrène et le I.2 benzanthracène qui existent en petites quantités dans le goudron de houille et le brai (5 % environ) se rencontrent en quantités infimes dans l'huile d'anthracène : 0,02 %. D'autre part, la rapidité du traitement qui ne dure que quelques jours est une nouvelle garantie, sachant que les deux composés cancérigènes précités demandent, le premier : 10 mois environ d'application renouvelées sur des souris pour provoquer une tumeur cancéreuse, et le second, qui est plus actif : 6 mois. Signalons enfin que nous n'avons jamais constaté, ni entendu parler, depuis plusieurs années que nous dirigeons l'atelier de débenzolage, du moindre cas de cancer.

Les huiles de débenzolage ne présentent en outre aucune nocivité dans le genre des huiles de graissage anthracéniques. Les petites blessures souillées d'huile, soignées convenablement, guérissent normalement sans complication.

⁂

Il ne semble pas que l'on soit arrivé à déterminer avec exactitude quels étaient, parmi les très nombreux constituants de l'huile, le ou les principes actifs agissant contre la gale. On sait cependant que le goudron à partir duquel on les obtient est un excellent médicament cutané; c'est à la fois un réducteur et un antiseptique.

En ce qui concerne l'activité antipsorique des huiles, nous retrouvons dans leur composition un certain nombre de composés qui possèdent isolément une action spécifique

contre la gale, tels que :

— *des naphtols :* qui sont utilisés en pommade;

— *le crésyl* (*créoline*) : considéré en tant que mélange complexe de phénols qui se rencontre à la dose de 11 % environ;

— *le soufre et les sulfures* qui constituent la médication classique du traitement de la gale. Le soufre, au contact de l'urée de la sueur, donnerait du sulfure d'ammonium particulièrement toxique, ce qui expliquerait son action parasiticide;

— *le xylol* a été employé avec succès dans le traitement de la gale chez la femme par T.-E. Olin [33].

Il peut exister en faible quantité dans les huiles de lavage qui distillent avant 200°.

Nous citerons enfin le *benzol* (synonyme de benzène dans le Codex) qui est absent de l'huile vierge, mais existe dans l'huile en service. Il est signalé comme parasiticide externe contre la gale (en pommade à 20 %), phtiriase, favus, piqûres d'insectes. Notre expérience personnelle nous incite cependant à faire certaines réserves quant à son emploi par badigeonnage. Le benzol, en effet, tel que nous l'entendons, c'est-à-dire sous le terme générique d'un mélange de plusieurs hydrocarbures : benzène, toluène, xylènes (O.m.p), est toxique à très faible dose : 0,02 mgr. par litre d'air, en particulier le benzène : 0,01, et sans vouloir parler du benzolisme qui est une maladie professionnelle, nous indiquerons que l'inhalation et la manipulation de ce composé hydrocarburé provoque fréquemment des migraines et de la lassitude. Aussi, pensons-nous qu'il doit être employé avec prudence, si l'on ne veut pas incommoder et même fatiguer les malades.

Nous sommes enclins à penser que l'activité spécifique de l'huile dans le traitement de la gale n'est pas due à la présence dans le complexe d'un élément particulièrement actif, mais serait inhérente à la nature même du mélange

constitutif de l'huile et, pour parodier un mot historique définissant la vertu curative du goudron, nous dirons que, dans ce mélange de composés définis, où il y a certainement du bon et du mauvais, « la peau sait reconnaître les siens ».

Divers essais de traitement

Des essais de traitement ont déjà été effectués par le Docteur Herve avec les deux fractions suivantes :

1re fraction : 200 à 250°.

2e fraction : 250 à 300°.

dans le but d'isoler la fraction la plus active. Les deux échantillons se sont révélés d'activité égale. De même, l'huile en circuit, c'est-à-dire légèrement épaissie, fût employée sans que l'on ait pu constater une efficacité supérieure à l'huile vierge.

C'est alors que nous avons pensé à utiliser des échantillons d'huile régénérée provenant d'une huile très épaisse. Ces échantillons correspondaient très approximativement aux fractions suivantes :

N° 1 : 0-200°
N° 2 : 200-250°
N° 3 : 250-270°
N° 4 : 270-300°
A : 200-310° (échantillon moyen).

Les résultats ne furent pas meilleurs que ceux obtenus avec l'huile vierge. Par contre, le personnel chargé de badigeonner les malades fût lui aussi incommodé par l'odeur forte et malodorante de l'huile. Nous avons essayé d'identifier de la même façon qu'à l'usine, la présence d'hydrogène sulfuré en faisant chauffer de l'huile dans un récipient et en plaçant dans les vapeurs qui se dégageaient un papier imprégné d'acétate de plomb; nous n'avons rien constaté.

Nous avons pensé, à la suite de ces premiers essais infructueux, utiliser deux échantillons d'huile vierge dont le premier était constitué par de l'huile déphénolée par une solution de soude et le deuxième par une huile contenant en suspension du soufre en fleur à raison de 85 gr. par litre. Ces deux échantillons n'ont pas présenté davantage d'efficacité dans le traitement, que l'huile vierge.

Trois nouveaux échantillons d'huiles correspondant aux fractions : 220-250, 250-270, 270-300, provenant de distillations de goudron effectuées au laboratoire, furent alors envoyés à l'Hôpital des enfants afin de déterminer l'efficacité de chacun d'eux. Ce dernier essai ne put être réalisé par suite de l'absence de M. le Docteur LEURET.

*
**

Les quelques essais que nous avons entrepris dans le domaine de la thérapeutique ne nous permettent donc pas de tirer des conclusions bien précises sur l'efficacité respective des divers échantillons que nous avons préparés. Nous pensons cependant qu'ils ont permis de resserrer le problème sur l'utilisation d'un traitement dont on ne peut que souligner l'efficacité et les résultats remarquables qu'il a permis d'obtenir :

Du 24 mars 1944 au 23 octobre 1946, 7.448 cas de gale ont été soignés au service de dermatologie de M. le Docteur LEURET, à l'Hôpital des enfants. Tous ces cas furent traités et guéris au moyen des huiles de goudron de houille utilisées pour le débenzolage du gaz.

Vu :
Le Doyen,
L. BRUS.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 9 novembre 1946.
Le Recteur,
A. MARCHAUD.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Les nombres placés entre crochets dans le texte renvoient aux numéros de cet index.

Pour les principaux périodiques cités, nous avons adopté les abréviations suivantes :

C. I.	Chimie et Industrie.
G. W. F.	Gas und Wasserfach.
P.	Pechelbronn. Essais sur les produits pétrolifères.
T. B.	Teer und Bitumen.
An. Soc. Esp.	Anales de la Sociedad espanola de fisica y quimica.
B. C.	Brennstoff Chemie.
G.	Glückauf.
J. U. G.	Journal des Usines à gaz.
A. T. G.	Congrès de l'Association technique du gaz.
D.	Revue documentation.
B. Soc. Der. Sy. ...	Bulletin de la Société française de Dermatologie ted Syphiligraphie.

PREMIERE PARTIE

1. Caro, Klemm et Englehorn. — *B. P.*, 488-1869.
2. Harman. — *B. P.*, 4312-1882.
3. Carves, Simon. — *B. P.*, 15920- 1884.
4. Hofferts et Claxton. — *Motor benzole ist Production and Use* (édité par : The National Benzol Association, London).
5. Kattwinkel. — *G. W. F.*, 1925, 21, p. 323.
6. *D.*, 1932, 6, p. 152.
7. Bordo et Mulhendyck. — *B. C.*, 1933, 6, p. 1907.
8. Kattwinkel. — *B. C.*, 1934, 8, p. 141.
9. Minter et Free. — *G.*, 1934, 43, p. 1028.

10. Rico Avello. — *An. Soc. Esp.*, 1935, 33, p. 713.
11. Muller, Freude et Kaunert. — *G. W. F.*, 1940, 42, p. 521.
12. Kattwinkel. — *B. C.*, 1941, 4, p. 38.
13. Oppelt et Munz. — *G.*, 1942, 3 oct., p. 589.
14. Lunge, Berl. — *Chemisch technische Untersuchenverfahren*, 1923, 3. Bd, s. 155.
15. Muller, Freude et Kaunert. — *G. W. F.*, 1940, 4, p. 522.
16. Litterscheidt. — *G.*, 1933, 69, p. 1131.
17. Kattwinkel. — *B. C.*, 1934, 8, p. 141.
18. Nellenstyn (F.-J.). — *Asphalt und Teer*, 1930, 30, p. 952.
19. Friedmann. — *B. C.*, 1927, 8, p. 257.
20. Oppelt et Munz. — *G.*, 1942, p. 591.
21. Kattwinkel. — *G. W. F.*, 1925, 21, p. 323.
22. Bordo et Mulhendyck. — *B. C.*, 1933, 6, p. 110.
23. Alfa. — *G. W. F.*, 1941, 45, p. 627.
24. Renaudie. — *C. I.*, 1939, vol. 41, 4, p. 637.
25. Schultze. — *Chem. Umsch.*, 1909, 16, p. 297.

DEUXIEME PARTIE

26. Thau (Adolf). — *T. B.*, 1942, 3, p. 48.
27. Demann. — *G.*, 1937, 73, p. 593.
28. Winter et Free. — *G.*, 1934, 70, p. 1031.
29. Berthelot (Ch.). — *Utilisation et épuration des liquides résiduaires industriels* (Dunod, p. 74).

TROISIEME PARTIE

30. Bory (L.). — *Thérapeutique médicale*, t. V, p. 57.
30. Bory (L.). — *B. Soc. Der. Sy.*, 8 février 1940, 11 février 1943.
31. Herve. — Thèse de la Faculté de Médecine de Bordeaux, 1944-1945, n° 33.
32. Fabre, Delsol, Andant, Barthe. — *Génie civil*, 1945, 21, p. 172.
33. Olin (T.-E.). — *Annales de Dermato-Syphylligraphie*, 1944, p. 43.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9
Historique 9

CHAPITRE PREMIER

I. — EPAISSISSEMENT DES HUILES DE DÉBENZOLAGE 17
Constitution chimique des huiles 17
Circuit de l'huile dans une installation de débenzolage .. 19
Causes d'épaississement des huiles 21
Etude de la viscosité et de la densité 21
Influence des phénols 26
Epaississement de l'huile par perte de constituants bouillant à basse température 28
Poids moléculaire des huiles 30
Asphaltes des huiles de goudron 33
Poids moléculaire des asphaltes d'huiles usées 38
Insolubles dans le benzol 39
Echauffement sulfurique 40
Dosage et constitution des cendres d'huiles 41
Influence de l'hydrogène sulfuré et du soufre dans les phénomènes d'épaississement des huiles à débenzolage 44
a) Acidité des huiles 46
b) Dosage des sulfates 47
c) Solubilité de H^2S pur dans l'huile 49
d) Absorption de H^2S contenu dans le gaz de ville par l'huile à débenzoler ou le gaz-oil 53
e) Absorption de H^2S du gaz dans les laveurs standard à circulation de gaz-oil 55
f) Enrichissement en soufre des huiles de lavage 56
Influence de l'injection de vapeur 59
Examen microscopique des huiles 60

II. — MÉLANGES D'HUILE DE DÉBENZOLAGE USÉE AVEC DE L'HUILE FLUIDE 63

DEUXIÈME CHAPITRE

Essais de régénération des huiles de débenzolage usées... 70
Caractéristiques des huiles régénérées 75
Brai 77
a) Dosage des sels et des cendres 78
b) Acidité du brai 78
Comparaison des huiles régénérées et des huiles neuves 79

Conclusions 81

TROISIÈME CHAPITRE

Action thérapeutique de l'huile a débenzolage dans le traitement de la gale 83
Traitement 85
Propriétés cancérigènes 87
Divers essais de traitement 89

Bibliographie 91